

**ESR-Spektroskopische Untersuchungen zur  
Reaktionskinetik einiger photochemisch erzeugter  
1-Hydropyridinyl-, Imidazoly- und Coffeinylnradikale**

**INAUGURAL-DISSERTATION**

zur  
Erlangung der Doktorwürde  
des  
Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Holger Krohn  
aus Bremen

1978





Digitized by the Internet Archive  
in 2026



ESR-Spektroskopische Untersuchungen zur  
Reaktionskinetik einiger photochemisch erzeugter  
1-Hydropyridinyl-, Imidazolyl- und Coffeinylnradikale

INAUGURAL-DISSERTATION  
zur  
Erlangung der Doktorwürde  
des  
Fachbereichs Chemie  
der Freien Universität Berlin

vorgelegt von  
Holger Krohn  
aus Bremen



1. Gutachter: Prof. Dr. J.K. Dohrmann

2. Gutachter: Prof. Dr. W. Schultze

Mündliche Prüfung: 07.02.1978

Diese Arbeit wurde im Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin angefertigt. Die dazu notwendigen Untersuchungen wurden mit einem von der Deutschen Forschungsgemeinschaft zur Verfügung gestellten ESR-Spektrometer durchgeführt; an dieser Stelle sei dafür gedankt. Die Arbeit entstand unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. J. K. Dohrmann, dem mein Dank gilt für die Anregung zu den Untersuchungen und für zahlreiche Diskussionen, die zum Entstehen dieser Arbeit wesentlich beigetragen haben. Gedankt sei auch meinen Kollegen T. Rakowsky, R. Becker, W. Kieslich und M. Mehnert, die durch eine enge Zusammenarbeit und die Ergebnisse ihrer Untersuchungen die vorliegende Arbeit gefördert haben, sowie Frau C. Nier für präparative Arbeiten und die Anfertigung von Reproduktionen.

# Inhaltsverzeichnis

=====

|                                                                                                                                            | Seite |
|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|
| A. <u>Einleitung</u>                                                                                                                       |       |
| A.1.   Übersicht und Problemstellung                                                                                                       | 9     |
| A.2.   Chemisch-kinetische Untersuchungen mit Hilfe<br>der ESR-Spektroskopie                                                               | 12    |
| B. <u>Theoretische Grundlagen</u>                                                                                                          |       |
| B.1.   Die Beziehungen für die formale Kinetik                                                                                             | 20    |
| B.1.1. Die Abreaktion der Radikale während der<br>Dunkelperiode                                                                            | 20    |
| B.1.2. Die stationäre Radikalkonzentration in Abhängig-<br>keit von der Photolyseintensität                                                | 21    |
| B.1.2.1. Die stationäre Konzentration bei unverzweigter<br>linearer Bildung                                                                | 21    |
| B.1.2.2. Die stationäre Konzentration bei verzweigter<br>nichtlinearer Bildung                                                             | 22    |
| B.1.3. Die quasistationäre Radikalkonzentration in Abhän-<br>gigkeit von der Frequenz des rotierenden Sektors<br>bei modulierter Photolyse | 24    |
| B.2.   Zur Theorie diffusionskontrollierter Reaktionen                                                                                     | 25    |
| B.2.1. Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit mit<br>Hilfe von Konzentrationsgradienten                                             | 25    |
| B.2.2. Die Temperaturabhängigkeit diffusionskontrollier-<br>ter Reaktionen                                                                 | 29    |
| B.2.3. Messungen einiger Viskositäten                                                                                                      | 30    |
| B.3.   Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Radikal-<br>konzentration                                                                | 33    |
| B.3.1. Der Zusammenhang zwischen Radikalkonzentration<br>und ESR-Signal                                                                    | 33    |
| B.3.2. Der Einfluß der Probengeometrie bei der in-situ-<br>photolytischen Radikalerzeugung                                                 | 35    |
| B.3.3. Die Konzentrationsbestimmung bei den zeitaufge-<br>lösten ESR-Signalen                                                              | 40    |
| B.3.4. Die Integration von ESR-Linien                                                                                                      | 42    |
| B.3.4.1. Der Einfluß der Integrationsgrenzen                                                                                               | 44    |
| B.3.4.2. Der Einfluß der digitalen Integrationsmethode                                                                                     | 45    |
| C. <u>Beschreibung und Überprüfung der experimentellen<br/>      Anordnung</u>                                                             | 48    |

|              |                                                                                                                  |     |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| C.1.         | Die Probe im Doppelresonator                                                                                     | 48  |
| C.2.         | Die Temperierung der Proben                                                                                      | 50  |
| C.3.         | Die Bestrahlung der Proben im Resonator                                                                          | 53  |
| C.4.         | Die Aufnahme von ESR-Spektren                                                                                    | 56  |
| C.4.1.       | Die Integration von ESR-Spektren                                                                                 | 59  |
| C.4.2.       | Die Eichung der Feldachse                                                                                        | 60  |
| C.4.3.       | Die Sondenkorrektur für den Doppelresonator                                                                      | 62  |
| C.5.         | Die Meßanordnung für die zeitaufgelösten<br>Messungen                                                            | 63  |
| C.6.         | Die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Kurven                                                                    | 68  |
| C.7.         | Verwendete Substanzen und Herstellung der<br>Lösungen                                                            | 69  |
| C.8.         | Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Mes-<br>sungen                                                          | 70  |
| C.9.         | Untersuchungen zur zeitlichen Auflösung                                                                          | 71  |
| C.9.1.       | Der Halbschattenfehler                                                                                           | 72  |
| C.9.2.       | Die Bandbreite des Varian-Spektrometers                                                                          | 75  |
| C.9.3.       | Die zeitliche Auflösung der gesamten Apparatur                                                                   | 77  |
| C.10.        | Die Eichung der Meßküvetten                                                                                      | 79  |
| C.11.        | Die Überprüfung der Eichmessungen                                                                                | 88  |
| C.12.        | Untersuchungen der Termination des Diacetylra-<br>dikals zur Überprüfung des Meßverfahrens und<br>der -apparatur | 90  |
| C.12.1.      | Die Bestimmung der Radikalkonzentration                                                                          | 91  |
| C.12.2.      | Zeitaufgelöste kinetische Messungen                                                                              | 93  |
| C.12.3.      | Diskussion der Messungen und Literaturvergleich                                                                  | 96  |
| D.           | <u>Untersuchungen an 1-H-Pyridinylradikalen</u>                                                                  |     |
| D.1.         | Einleitung                                                                                                       | 101 |
| D.2.         | Experimentelle Ergebnisse                                                                                        | 103 |
| D.2.1.       | Das 1-H-Pyridinylradikal (I)                                                                                     | 103 |
| D.2.1.1.     | Die Bestimmung der Radikalkonzentration für I                                                                    | 105 |
| D.2.1.2.     | Untersuchungen zur Terminationskinetik                                                                           | 109 |
| D.2.1.2.1.   | Stationäre Messungen                                                                                             | 109 |
| D.2.1.2.2.   | Zeitaufgelöste Messungen                                                                                         | 112 |
| D.2.1.2.2.1. | Untersuchungen in Propanol(-2)/Aceton (1:1)                                                                      | 112 |
| D.2.1.2.2.2. | Untersuchungen in reinem Propanol(-2)                                                                            | 114 |
| D.2.2.       | Das 4-Acetyl-1-H-Pyridinylradikal (II)                                                                           | 117 |
| D.2.2.1.     | Die Bestimmung der Radikalkonzentration für II                                                                   | 117 |

|              |                                                                                          |     |
|--------------|------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| D.2.2.2.     | Stationäre Beobachtungen                                                                 | 120 |
| D.2.2.3.     | Zeitaufgelöste Messungen der Terminations-<br>kinetik                                    | 121 |
| D.2.3.       | Die 1-H-Isonicotinsäureradikale HPy-COOH (IIIa)<br>und HPy-COO <sup>-</sup> (IIIb)       | 124 |
| D.2.3.1.     | Das Radikal IIIa in Propanol(-2)                                                         | 124 |
| D.2.3.1.1.   | Stationäre Beobachtungen                                                                 | 125 |
| D.2.3.1.2.   | Zeitaufgelöste kinetische Messungen                                                      | 125 |
| D.2.3.2.     | Die Radikale IIIa und IIIb in Propanol(-2)/<br>Wasser                                    | 128 |
| D.2.3.2.1.   | Die Bestimmung der Radikalkonzentration für<br>IIIa und IIIb bei verschiedenen pH-Werten | 128 |
| D.2.3.2.2.   | Stationäre Messungen                                                                     | 138 |
| D.2.3.2.3.   | Zeitaufgelöste Messungen                                                                 | 140 |
| D.2.3.2.3.1. | Die Termination des neutralen Radikals IIIa                                              | 141 |
| D.2.3.2.3.2. | Die Termination des Anionradikals IIIb                                                   | 144 |
| D.2.3.2.4.   | Die pH-Abhängigkeit der Bildungsgeschwindig-<br>keit von IIIa und IIIb                   | 147 |
| D.3.         | Diskussion der gemessenen Terminationskon-<br>stanten                                    | 149 |
| D.3.1.       | Übersicht über die vorliegenden Ergebnisse                                               | 149 |
| D.3.2.       | Die Terminationsreaktionen nach zweiter<br>Ordnung                                       | 151 |
| D.3.2.1.     | Ein gemeinsames Modell für die Reaktionen der<br>Radikale I, II, IIIa und IIIb           | 151 |
| D.3.2.2.     | Das 1-H-Pyridinylradikal (I)                                                             | 156 |
| D.3.2.3.     | Das 1-H-4-Acetylpyridinylradikal (II)                                                    | 158 |
| D.3.2.4.     | Die Isonicotinsäureradikale IIIa und IIIb                                                | 160 |
| D.3.3.       | Die Terminationsreaktionen nach erster<br>Ordnung                                        | 167 |
| D.3.3.1.     | Das 1-H-Pyridinylradikal (I)                                                             | 167 |
| D.3.3.2.     | Das Isonicotinsäureradikal (IIIa)                                                        | 171 |

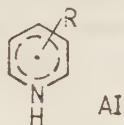
|            |                                                                                                           |     |
|------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E.         | <u>Untersuchungen zur Addition von <math>\alpha</math>-Hydroxy-alkylradikalen an Imidazol und Coffein</u> | 172 |
| E.1.       | Aufnahme und Interpretation der Spektren                                                                  | 172 |
| E.1.1.     | Das Imidazolradikal (VI)                                                                                  | 172 |
| E.1.2.     | Das Coffeinradikal (VII)                                                                                  | 181 |
| E.2.       | Untersuchungen zur Termination des $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals (V)                                 | 187 |
| E.2.1.     | Die Bestimmung der Radikalkonzentration                                                                   | 187 |
| E.2.2.     | Zeitaufgelöste kinetische Messungen                                                                       | 189 |
| E.3.       | Untersuchungen zur Termination des Imidazolradikals (VI)                                                  | 191 |
| E.3.1.     | Die Bestimmung der Radikalkonzentration                                                                   | 192 |
| E.3.2.     | Zeitaufgelöste kinetische Messungen                                                                       | 193 |
| E.4.       | Die Additionsreaktion des $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals an Imidazol                                  | 194 |
| E.4.1.     | Stationäre Messungen                                                                                      | 195 |
| E.4.2.     | Direkte Beobachtung durch zeitaufgelöste Messungen                                                        | 197 |
| E.5.       | Diskussion der Messungen am Imidazolsystem                                                                | 199 |
| E.5.1.     | Die Bildung des Imidazolradikals                                                                          | 199 |
| E.5.2.     | Die Abreaktion des Imidazolradikals                                                                       | 203 |
| E.6.       | Experimente zur Kinetik des Coffeinylnradikals                                                            | 204 |
| E.6.1.     | Die Konzentrationsbestimmung                                                                              | 204 |
| E.6.2.     | Zeitaufgelöste kinetische Untersuchungen am Coffein                                                       | 206 |
| E.6.2.1.   | Die Terminationsgeschwindigkeit                                                                           | 208 |
| E.6.2.1.1. | Die Temperaturabhängigkeit der Terminationsgeschwindigkeit                                                | 209 |
| E.6.2.1.2. | Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration                                                               | 210 |
| E.6.2.2.   | Die Bildungsgeschwindigkeit des Coffeinylnradikals                                                        | 211 |
| E.6.2.2.1. | Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit                                                    | 212 |
| E.6.2.2.2. | Die Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration                                    | 213 |
| E.6.3.     | Die Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration von der Photolyseintensität                         | 214 |

|        |                                                                                                                      |     |
|--------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| E.7.   | Diskussion der Messungen mit Coffein                                                                                 | 215 |
| E.7.1. | Die Abreaktionsgeschwindigkeit des Radikals                                                                          | 215 |
| E.7.2. | Die Bildungsgeschwindigkeit                                                                                          | 220 |
| E.7.3. | Der Reaktionsmechanismus für die Substitution<br>am C8-Atom des Coffeins                                             | 222 |
| F.     | <u>Zusammenfassung</u>                                                                                               | 226 |
| G.     | <u>Anhang</u>                                                                                                        |     |
| G.1.   | Die Schaltung der Kontrolleinheit für die<br>Steuerung der zeitaufgelösten esr-spektros-<br>kopischen Messungen      | 231 |
| G.2.   | Sägezahnumsetzer zur Kopplung von Mittelwert-<br>rechner und ESR-Spektrometer für den externen<br>Magnetfeldvorschub | 234 |
| G.3.   | Tabellen G1 bis G24                                                                                                  | 235 |
| H.     | <u>Literaturverzeichnis</u>                                                                                          | 261 |

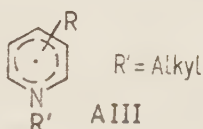
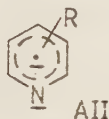
## A. Einleitung

### A.1. Übersicht und Problemstellung

1-Hydropyridinylradikale (AI) sind die konjugierten Säuren der



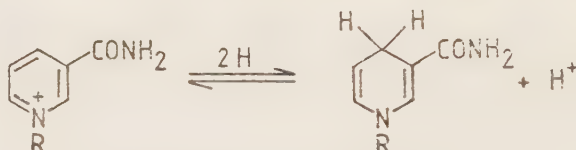
bereits lange bekannten Radikalanionen (AII) von Pyridinderivaten bzw. die Grundkörper der N-Alkylpyridinylradikale (AIII).



Die Radikale AII und AIII sind durch Reduktion der Pyridine bzw. der N-Alkylpyridiniumkationen in flüssigem Ammoniak (1,2) oder in aprotischen Lösungsmitteln (3,4) zugänglich. Sie sind im allgemeinen relativ langlebig, in einigen Fällen sogar stabil (5). Die Basizität der Anionradikale AII ist so groß, daß in protischen Lösungsmitteln das Säuredissoziationsgleichgewicht ganz auf der Seite der 1-Hydropyridinylradikale AI liegt. Diese sind im Gegensatz zu den Anionradikalen kurzlebig. Eine Ausnahme stellt das 1-H-4-Cyanopyridinylradikal dar, dessen mittlere Lebensdauer im Minutenbereich liegt (6).

Die kurzlebigen 1-H-Pyridinylradikale konnten durch in-situ-Verfahren esr-spektroskopisch charakterisiert werden. Die Erzeugung der Radikale im Hohlraumresonator eines ESR-Spektrometers ist möglich durch die Bestrahlung wäßriger Lösungen der Pyridine mit 2.8 MeV -Elektronen (7,8,9) oder durch Photoreduktion der Pyridine in Propanol(-2)/Aceton (10, 6 und die in (6) zitierte Literatur). Unter diesen Bedingungen treten die Radikale als instabile Zwischenprodukte in stationären Konzentrationen zwischen etwa  $10^{-7}$  und  $10^{-5}$  M auf und haben mittlere Lebensdauern von einigen Millisekunden. Untersuchungen der Terminationskinetik der Radikale AI liegen bisher nicht vor. Auch

zur Kinetik der verwandten Radikale AIII scheinen nur wenige Arbeiten erschienen zu sein (4,5). Dies ist überraschend, weil einelektronige Reduktionsprodukte der Pyridine auf biochemisches und strahlenbiologisches Interesse stoßen sollten: Nicotinamid (3-Carbamidopyridin) ist bekanntlich die Redoxkomponente des Coenzym I (Nicotinamid-adenin-dinucleotid,  $\text{NAD}^+$ ), das bei der enzymatischen Oxidation von Alkoholen zwei Elektronen aufnimmt:

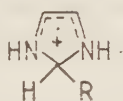


Es erscheint unwahrscheinlich, daß diese Reaktion in einem Schritt abläuft, und tatsächlich gibt es Hinweise (11-14) für das intermediäre Auftreten einelektroniger Reduktionsstufen in den Reaktionen von Pyridinnucleotiden. Untersuchungen an Pyridinen werden als Modell für diese biochemischen Redoxreaktionen betrachtet (5,15). Das 1-Hydro-3-carbamidopyridinylradikal ist auch esr-spektroskopisch untersucht worden (6).

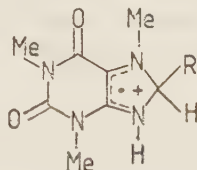
In dieser Arbeit wird daher die Kinetik von einelektronigen Reduktionsprodukten des Pyridins und einiger seiner Derivate näher untersucht. Der Schwerpunkt liegt dabei auf den Terminationsreaktionen dieser Radikale, deren Geschwindigkeit und Abhängigkeit von Parametern wie Temperatur und Lösungsmittel auch für die ESR-Spektroskopie zur Erzeugung genügend großer Radikalkonzentrationen von Interesse sind. Die Zeitgesetze werden mittels quantitativer, zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie ermittelt und führen zu einem Modell für den Reaktionsmechanismus der Radikaltermination. Die Radikale werden durch photochemische Reduktion der Pyridine in alkoholischer Lösung erzeugt. Bei Gegenwart von Aceton wirkt dabei das intermediär aus Aceton und Propanol(-2) gebildete  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal als Reduktionsmittel (16); ohne Aceton läuft die Photoreduktion über eine Reaktion des elektronisch angeregten Pyridins mit dem Lösungsmittel. Die zeitabhängige ESR-Absorption wird durch Intensitätsmodulation des Photolyselichtes mit einer rotierenden Sektorenscheibe erzeugt. Gegenüber der UV/VIS-Spektroskopie

(4,5) ergeben sich für die Elektronenspinresonanz die Vorteile der Radikalspezifität, eines hohen Trennvermögens für verschiedene nebeneinander vorliegende Radikale und einer von stoffspezifischen Größen unabhängigen Konzentrationsbestimmung. Als Nachteile sind ein hoher apparativer Aufwand und erhebliche technische Probleme zu nennen, die bei der Verwendung der ESR für zeitaufgelöste Konzentrationsmessungen an Radikalen auftreten (siehe A.2.).

Im Gegensatz zu den Pyridinen werden Imidazole in saurer Lösung durch  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikale nicht reduziert. Das  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikal ( $R\cdot$ ) lagert sich vielmehr unter Bildung von Imidazolylradikalen (AIV) an. Diese Radikale sind bisher noch nicht



AIV



AV

beschrieben worden. Die Analyse der ESR-Spektren der Radikale AIV ( $R = -CH_2OH$ ,  $-CH(CH_3)OH$  oder  $-C(CH_3)_2OH$ ) und die Untersuchung der Kinetik der Addition von  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikalen an Imidazoliumkationen, sowie der Terminationsreaktion des Additionsproduktes AIV wurde daher ebenfalls in diese Arbeit aufgenommen. Diese Untersuchungen erschienen lohnend, weil der Imidazolring Bestandteil der Purine ist, die ihrerseits ebenfalls Komponenten der Nucleotide sind. Solche Radikalabfangreaktionen sind daher nicht nur für die allgemeine Radikalchemie, sondern auch im Zusammenhang mit Strahlenschäden im Organismus von biologischem Interesse.

Die Berechtigung, Imidazol als einfache Modellsubstanz für die Reaktionen einiger Purinderivate anzusehen, wird bestätigt durch den Nachweis des analogen Coffeinylradikals (AV), das durch eine Addition von  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikalen an Coffein in Gegenwart von Säure erhalten wurde. Zwischenprodukte mit der Struktur von AV wurden bereits bei Substitutionsreaktionen an Purinderivaten vermutet (17-24). Die bekannten Untersuchungen basieren auf Produktanalysen der im präparativen Maßstab

durchgeführten Photolysen. Es wurde vermutet, daß die Reaktionen über radikalische Zwischenprodukte ablaufen, weil die photolytischen Umsätze durch Radikalbildner wie Aceton und verschiedene Peroxide deutlich erhöht werden. Die hohen Ausbeuten von 60 bis 90% für die Substitutionen ließen erwarten, daß bei der in-situ-Bestrahlung radikalische Zwischenprodukte zu beobachten sind. Die Bildung und Termination solcher Zwischenprodukte wird daher in dieser Arbeit am Beispiel des Coffeinylnradikals untersucht. Durch den esr-spektroskopischen Nachweis des Coffeinylnradikals kann der auf Produktanalysen beruhende Vorschlag eines Reaktionsmechanismus (23) für die Substitution an Purinen erhärtet werden. Zusätzlich wird der Einfluß der Säurekonzentration auf die Terminationsreaktion von AV mit einem eingestellten Säuredissoziationsgleichgewicht des Coffeinylnradikals erklärt.

#### A.2. Chemisch-kinetische Untersuchungen mit Hilfe der ESR-Spektroskopie

Hierunter werden in dieser Arbeit keine Untersuchungen von Linienbreiten und der damit verbundenen dynamischen Effekte wie z.B. Protonenaustausch (25) verstanden, sondern es soll die Intensität des ESR-Signals als Meßgröße für die Konzentration benutzt werden. Die bei der kinetischen Blitzlichtphotolyse oder bei der Pulsradiolyse üblichen (26) Absorptionmessungen im sichtbaren oder ultravioletten Spektralbereich werden durch die ESR-Absorption im Mikrowellenbereich ersetzt. Damit ist eine Methode gegeben, die radikalspezifisch ist; diamagnetische Ausgangs- und Folgeprodukte sowie Lösungsmittel stören nicht, während sie bei der optischen Absorption häufig sehr ähnliche Spektren wie die zu untersuchende Substanz zeigen. ESR-Spektren sind zudem häufig so strukturiert, daß mehrere Radikale nebeneinander ohne Beeinträchtigung beobachtet werden können.

Da ESR-Spektrometer üblicherweise mit Zeitkonstanten zwischen  $10^{-1}$  und 10 Sekunden betrieben werden, können stationäre Signale (etwa zur Bestimmung von Gleichgewichtskonstanten (27) ) und langsame Reaktionen (28,29) direkt verfolgt werden. Schnellere Vorgänge bedingen eine höhere Eckfrequenz des Tiefpaßfil-

ters und erfordern daher Maßnahmen zur Verbesserung des Signal-Fausch-Verhältnisses. Während hierfür zunächst analoge Verfahren (Boxcar-Integrator) benutzt worden sind (30), werden seit der Verfügbarkeit schneller Analog/Digital-Wandler und addierender Speicher nur noch digitale Mittelwertrechner eingesetzt. Bei beiden Methoden wird das Signal-Rausch-Verhältnis durch wiederholtes Messen des gleichen Vorgangs verbessert. Die Verwendung digitaler Rechner ist jedoch einfacher und hat in Verbindung mit dem gewachsenen Interesse für die Chemie kurzlebiger Zwischenprodukte dazu geführt, daß die Zahl kinetischer Untersuchungen mit zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie in den letzten Jahren stark angestiegen ist (31,32). Es würde den Rahmen dieser Arbeit sprengen, auf die Chemie der untersuchten Reaktionen einzugehen. Aber es soll ein kurzer Überblick über das Verfahren, seine Vorteile und die Fehlerquellen gegeben werden.

Zur Auslösung der Reaktionen werden alle bekannten Verfahren schneller kinetischer Messungen benutzt: außer Photolyse besonders Radiolyse (33,34), aber auch Radikalerzeugung durch schnelles Mischen (35), auch in der Gasphase (36), oder durch eine elektrochemische Elektrodenreaktion (37,38). Nicht vertreten sind dagegen typische Relaxationsmessungen, etwa nach einem Temperatursprung. Dies dürfte jedoch nicht auf die Meßmethode zurückzuführen sein, sondern darauf, daß nur sehr wenige Radikale in einem Gleichgewicht vorliegen, das eine solche Messung sinnvoll macht.

Für die photolytischen Untersuchungen werden entweder Blitzlampen (39-41), gepulste Laser (42-44) oder häufiger kontinuierlich brennende Strahler eingesetzt, deren Licht mechanisch mit einem rotierenden Sektor (45-50) unterbrochen wird. Beim letzten Verfahren sind die Anstiegszeiten der Lichtimpulse zwar größer; es bietet sich aber der große Vorteil, daß stationäre und zeitaufgelöste Messungen unter gleichen Bedingungen durchgeführt werden können. Außerdem besteht die Möglichkeit, durch Beobachtung der quasistationären Konzentration in Abhängigkeit von der Sektorfrequenz nach der Theorie des rotierenden Sektors (51,52) kinetische Daten zu erhalten (53). Von R.W.Fessenden (30) wurde dieses Verfahren, das keine zeitaufgelösten Messun-

gen erfordert, durch Variation der Pulsbreite auf die Pulsradiolyse übertragen. Die Methode ist allerdings auf einfache Mechanismen für Termination und besonders auch Bildung des beobachteten Radikals beschränkt. Eine Weiterentwicklung stellt die modulierte Elektronen-Spin-Resonanz (MESR) dar (54,55), bei der das Photolyselicht sinusförmig moduliert wird. Die kinetische Information wird aus der Abhängigkeit der Phase und der Amplitude des ESR-Signals von der Modulationsfrequenz erhalten.

Zur Auswertung von Konzentrations-Zeit-Kurven wird die Basislinie ( $c=0$ ) benötigt. In vielen Arbeiten wird zu ihrer Bestimmung offenbar die Terminationsreaktion so lange verfolgt, bis die Radikale vollständig abreagiert sind. Dies ist jedoch bei Reaktionen nach zweiter Ordnung bezogen auf das Radikal und bei Verwendung eines rotierenden Sektors, der ja keine beliebig langen Dunkelperioden erlaubt, eine sehr ungenaue Methode. Im Gegensatz zur optischen Spektroskopie gestattet das Verfahren jedoch eine einfache Bestimmung der Nulllinie, ohne wie bei einem optischen Einstrahl-Spektrometer die Lösung gegen das Lösungsmittel auswechseln zu müssen. Da die Nulllinie weder von der Wellenlängecharakteristik des Mikrowellensenders noch des -empfängers abhängt und da weiter die diamagnetischen Lösungsmittel kein Signal liefern, kann die Nulllinie bei einer etwas anderen Magnetfeldstärke gemessen werden als das Signal. Die Differenz zwischen beiden Feldstärken sollte jedoch möglichst klein gewählt werden, da in der Praxis meist eine geringe Feldabhängigkeit der Nulllinie beobachtet wird. Weil außerdem über längere Meßzeiten eine zeitliche Drift der Basislinie nicht auszuschließen ist, sollte man Signal und Nulllinie im Wechsel messen mit der gleichen Häufigkeit, um durch anschließende Subtraktion die gewünschte Konzentrations-Zeit-Kurve zu erhalten. Zur Steuerung solcher Messungen wurde von E.J.Hamilton Jr. und H.Fischer (47) ein Prozessrechner eingesetzt. Für die vorliegenden Untersuchungen wurde eine Schaltung aus wenigen digitalen Standardschaltkreisen entwickelt, die einen automatischen Ablauf der Meßzyklen erlaubt.

Ein weiterer Vorteil der kinetischen ESR-Spektroskopie liegt in der bisher weniger genutzten Möglichkeit, auch die Bildung

der Zwischenprodukte zu verfolgen, da Anregung und Nachweis mit Frequenzen erfolgen, die im Spektrum elektromagnetischer Wellen weit voneinander entfernt liegen, so daß der Detektor auf das Anregungslicht nicht anspricht. Daher sind auch stationäre Messungen bei kontinuierlicher Photolyse möglich, die eine Entdeckung, Charakterisierung und Konzentrationsbestimmung von Zwischenprodukten erheblich erleichtern.

Nicht erreichen kann man mit der magnetischen Resonanz die Zeitauflösung, die in der optischen Absorptionsspektroskopie möglich ist. Da man gezwungen ist, die Messungen in einem Hohlraumresonator durchzuführen, wird die mögliche Zeitauflösung durch die Güte des Resonators  $Q = \nu/\Delta\nu$  begrenzt, der wie ein Bandpassfilter der Bandbreite  $\Delta\nu$  wirkt. Bei einem durchschnittlichen Wert von  $Q = 5000$  (56) erhält man für Messungen im X-Band eine Bandbreite  $\Delta\nu \approx 2 \cdot 10^6$  Hz. ESR-Spektrometer, die bis an diese theoretische Grenze heranreichen, sind gebaut worden. Sie arbeiten entweder mit Modulationsfrequenzen für das magnetische Feld von 1 MHz (57) bis 2 MHz (42,58) oder ohne Modulation und mit einem wechsellspannungsgekoppelten Ausgang (58,59). Die gewöhnlichen ESR-Spektrometer verwenden jedoch Modulationsfrequenzen von 100 kHz. Damit ist eine Zeitauflösung von rund 40  $\mu$ sec möglich, da der phasenempfindliche Gleichrichter vier Perioden zur Einstellung des Endwertes benötigt. Auch diese Anstiegszeit des Signals wird in der Praxis wegen nachgeschalteter Tiefpassfilter nicht ganz erreicht. Für sehr viele chemische Reaktionen ergibt sich dennoch eine völlig ausreichende Zeitauflösung, wenn die Konzentrationen der Reaktanden entsprechend gewählt werden.

Die Einhaltung der magnetischen Resonanzbedingung über längere Meßzeiten ist ein experimentelles Problem, das bei der optischen Spektroskopie nicht auftaucht. Koppelt man die Regelung des äußeren Magnetfeldes jedoch an die Frequenz des Mikrowellenresonators, dann ist die Resonanzbedingung immer erfüllt, und es sind praktisch beliebig lange Meßzeiten möglich zur Verbesserung des Signal-Rausch-Verhältnisses bei schwachen Signalen.

Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten für Reaktionen von höherer Ordnung als eins muß die absolute Konzentration

der Reaktanden bekannt sein. Bei ihrer Ermittlung liegt der größte Vorteil der kinetischen ESR-Spektroskopie. Die Konzentrationsbestimmung mit der optischen Absorptionsspektroskopie erfordert die Kenntnis des Extinktionskoeffizienten und damit einer stoffspezifischen Größe, die gerade für kurzlebige Teilchen nur schwer zu ermitteln ist (60). Demgegenüber ist die Absorptionsintensität eines ESR-Signals außer von der Konzentration der paramagnetischen Teilchen nur vom g-Faktor und der Spin-Quantenzahl abhängig, von Größen also, die bekannt oder leicht zu bestimmen sind. Damit ist die Möglichkeit gegeben, unbekannte Konzentrationen durch Vergleich mit bekannten Konzentrationen einer anderen Substanz zu bestimmen.

Da ein feldmoduliertes ESR-Spektrometer die erste Ableitung der Absorptionskurve liefert, muß diese Signal zweifach integriert werden, um das erste Moment und damit eine der Konzentration proportionale Größe zu erhalten. Für schwache Signale sind diese Operationen häufig ungenau, insbesondere stören feld- oder zeitabhängige Änderungen der Nulllinie. Für die Integration selbst wurden sowohl graphische Verfahren (61) als auch Analogrechner (27,45) eingesetzt. In neueren Arbeiten werden nur noch digitale Rechner eingesetzt, die noch nach der Aufnahme des Signals Korrekturen und probeweise Integrationen ermöglichen (62) und keine Nullliniendrift zeigen. Für schwache oder überlagerte Signale wurde von H.Fischer et al.(48,49) statt des experimentellen Spektrums eine Simulation für die Integration benutzt. Dies gestattet eine fehlerfreie Rechenoperation; aber die Fehlerquelle verlagert sich in die Anpassung der Simulation an das gemessene Derivativspektrum bzw. die experimentelle Einzellinie. Entscheidend ist jedoch, daß die Konzentrationsbestimmung aus ESR-Signalen zwar unter ungünstigen Meßbedingungen mit großen Fehlerbreiten behaftet sein kann, daß sie aber keine Kenntnis über Bildung und Termination des jeweiligen Radikals erfordert und daher völlig frei von irgendwelchen Annahmen über das beobachtete chemische System und seine Reaktionen ist.

Das ESR-Signal kann wie jedes Absorptionssignal nur dann ein Maß für die Konzentration sein, wenn sich die an der Absorption

beteiligten Energieniveaus im thermischen Gleichgewicht befinden. Während dies bei der optischen Spektroskopie üblicherweise erfüllt ist, muß diesem Punkt bei der magnetischen Resonanz wegen der größeren Relaxationszeiten Beachtung geschenkt werden. Die Besetzung nach dem thermischen Gleichgewicht kann entweder durch den messenden Eingriff selbst gestört werden (Sättigung), oder aber die Radikale sind bereits im Moment ihrer Bildung nicht im Gleichgewicht. Die Sättigung läßt sich apparativ vermeiden, indem die Probe mit einer genügend kleinen Mikrowellenleistung vermessen wird. Die Polarisierung infolge photolytischer oder radiolytischer Radikalbildung wurde in den letzten Jahren intensiv untersucht und führte zur Entwicklung der Theorie der chemisch induzierten Elektronenpolarisation (CIDEP) (64). Untersuchungen dieser Effekte, bei denen einzelne Linien oder ganze ESR-Spektren als Emissionssignale erscheinen können, sind nicht Thema dieser Arbeit. Es ist aber zu beachten, daß bei starken Polarisierungseffekten in ESR-Spektren Konzentrationsbestimmungen zu völlig falschen Werten führen können (65). Für die bei den meisten photolytisch erzeugten Radikalen beobachteten geringen Polarisationserscheinungen hat es sich jedoch als ausreichend erwiesen (49,59,66), mit dem Mittelwert von polarisierten Linien zu rechnen.

Alle esr-spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen beruhen auf einem Vergleich der unbekannten Konzentration mit einem Primärstandard. Um diese Messungen nicht ständig wiederholen zu müssen, wird häufig ein Sekundärstandard benutzt, der leicht zu vermessen ist und die Änderungen der Spektrometerempfindlichkeit wiedergibt. Bewährt haben sich neben pulverförmigen Standardproben (47,67) Rubinkristalle (27,50,68), die entweder im Meßresonator oder in der zweiten Kammer eines Doppelresonators untergebracht werden. Als Primärstandard werden in den meisten Fällen stabile organische Radikale eingesetzt, z.B. Nitroxide (61),  $\alpha,\alpha$ -Diphenyl- $\beta$ -Picrylhydrazyl (DPPH) (47,49, 50,53,69,71) oder Galvinoxyl (47,49). Von anderen Autoren (67, 70) werden die Referenzproben der ESR-Spektrometer bevorzugt. Deren Stabilität wie auch die von "stabilen" Radikalen ist jedoch nur relativ sicher. Im Falle der genannten Radikale

kann die aktuelle Konzentration des Standards allerdings photometrisch überprüft werden. Diese Schwierigkeiten treten nicht auf, wenn Lösungen von paramagnetischen Salzen wie  $\text{MnSO}_4$  (27) oder  $\text{VOSO}_4$  (40) benutzt werden. In dieser Arbeit werden deshalb wäßrige Lösungen von  $\text{Mn}^{2+}$  als Primärstandard benutzt und auf ihre Verwendbarkeit für die Konzentrationsbestimmung in organischen Lösungsmitteln überprüft. Bei Benutzung der Standardproben des Spektrometers ist außerdem zu beachten, daß diese eine andere Geometrie aufweisen als die Meßküvetten.

Da das Ausgangssignal eines ESR-Spektrometers primär ein Maß für die Zahl der Spins ist, können zu verschiedenen Signalen gehörende Konzentrationen nur verglichen werden, wenn das Meßvolumen konstant ist. Dies ist jedoch bei der Vermessung von Primärstandard und photo- bzw. radiolytisch erzeugten Radikalen nicht der Fall. In den vorliegenden Arbeiten wird auf dies Problem nur selten eingegangen. Es werden keine Korrekturen vorgenommen, und die ermittelten Konzentrationen werden daher teilweise als minimale Werte angesehen (53,61). Nach Beobachtungen von H.Fischer und Mitarbeitern (49) führt insbesondere die Fokussierung des Photolyselichtes auf ein kleines Probenzentrum mit dem Ziel eines maximalen ESR-Signals zu großen Fehlern bei der Konzentrationsbestimmung. Unabhängig davon wurde für die Untersuchungen der hier vorliegenden Arbeit von vornherein ein optischer Aufbau gewählt, der eine möglichst homogene Ausleuchtung der bestrahlten Zone gestattet. Grundsätzlich nicht zu lösen ist allerdings das Problem der inhomogenen Verteilung der erzeugten Radikale in der Einfallsrichtung des Photolyselichtes. Hier wird immer ein Kompromiß zu schließen sein zwischen dem Signal-Rausch-Verhältnis einerseits und einem Konzentrationsgradienten in der Lösung andererseits, der dazu führt, daß die Reaktionsgeschwindigkeit eine Funktion des Ortes wird und das Meßsignal einen gemittelten Wert darstellt. Bei Reaktionen erster Ordnung ergeben sich daraus keine Komplikationen. Aber für Reaktionen nach zweiter Ordnung mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  sollten nach Überlegungen von E.J.Hefter, C.-H.S.Wu und G.S.Hammond (72) etwas zu große Werte für  $2k_t c_0$  erhalten werden. R.W.Fessenden (30) kommt zu

dem Schluß, daß die quasistationären Untersuchungen mit einem rotierenden Sektor weitgehend unempfindlich gegen inhomogene Verteilung der Reaktanden sind, daß aber die zeitaufgelösten Abklingkurven deutliche Abweichungen vom idealen Verlauf zeigen sollten. In der Praxis wird man daher auch ungünstige Bedingungen, also hohe optische Dichten, zunächst in Kauf nehmen, wenn sonst keine ausreichenden ESR-Signale erhalten werden, um dann die kinetischen Kurven auf ihr ideales Verhalten zu überprüfen. Kleinere Abweichungen können hingenommen werden, weil die größte Fehlerquelle in der Bestimmung der absoluten Radikalkonzentration liegen wird. Auch dieser Fehler jedoch, um nochmals darauf hinzuweisen, ist ausschließlich auf die Messungen der ESR-Spektroskopie zurückzuführen. Der Fehler der Konzentrationsbestimmung ist insbesondere vom Signal-Rausch-Verhältnis abhängig, läßt sich durch wiederholtes Messen verringern und ist unabhängig von Annahmen über Bildung und Abreaktion der untersuchten Radikale.

## B. Theoretische Grundlagen

### B.1. Die Beziehungen für die formale Kinetik

#### B.1.1. Die Abreaktion der Radikale während der Dunkelperiode

Da bei allen in dieser Arbeit beobachteten Radikalen die Abreaktion zu diamagnetischen Produkten innerhalb der Meßgenauigkeit als irreversibel anzusehen ist, braucht in den Ansätzen der Reaktionsgeschwindigkeit keine Rückreaktion berücksichtigt zu werden. Das Gleichgewicht, soweit man davon überhaupt noch sinnvoll sprechen kann, liegt ganz auf der Seite der Produkte. Für die Abreaktion des Radikals  $R\cdot$  in der Dunkelperiode ergibt sich bei einer Termination nach erster Ordnung

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_1 [R\cdot] \quad (1)$$

und bei einer Termination nach zweiter Ordnung

$$-\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 k_2 [R\cdot]^2 \quad (2)$$

Es wird also vorausgesetzt, daß während der Dunkelperiode keinerlei Bildung des Radikals  $R\cdot$  erfolgt. Für die Auswertung der Messungen werden die integrierten Formen dieser Differentialgleichungen benutzt, also für die erste Ordnung

$$\ln \frac{[R\cdot]_{t=0}}{[R\cdot]_t} = k_1 t \quad (3)$$

und für die Termination nach zweiter Ordnung

$$\frac{[R\cdot]_{t=0}}{[R\cdot]_t} = 2 k_2 [R\cdot]_{t=0} t + 1 \quad (4)$$

Es sei darauf hingewiesen, daß in dieser Arbeit bei allen Terminationskonstanten  $k_2$  nach zweiter Ordnung der stöchiometrische Faktor "2" entsprechend der Definitionsgleichung (2) berücksichtigt wurde. Werden Geschwindigkeitskonstanten anderer Autoren zitiert, so sind diese wenn nötig entsprechend dieser Definition umgerechnet. Allerdings wird nicht aus allen Arbeiten deutlich, wie die angegebenen Geschwindigkeitskonstanten definiert sind. In solchen Fällen ist daher nicht zu unter-

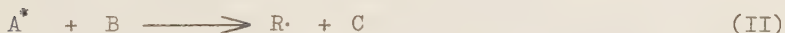
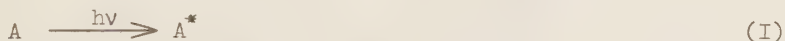
scheiden, ob die Literaturwerte der Definition der Gleichung (2) entsprechen oder aber den Faktor zwei in der angegebenen Geschwindigkeitskonstante enthalten.

### B.1.2. Die stationäre Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Photolyseintensität

Aus der Beobachtung der bei kontinuierlicher Photolyse erhaltenen Radikalkonzentration lassen sich in einigen Fällen Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus ziehen. Die Beziehungen zwischen stationärer Radikalkonzentration  $[\bar{R}\cdot]$  und Lichtintensität  $I$  sind dann besonders einfach, wenn das die Strahlung absorbierende Molekül A auf einem unverzweigten linearen Weg zum Radikal  $R\cdot$  führt, insbesondere also, wenn  $R\cdot$  direkt aus A gebildet wird. Werden bei der Erzeugung des beobachteten Radikals jedoch Zwischenstoffe X gebildet, die nicht ausschließlich nach erster Ordnung zu  $R\cdot$  abreagieren, sondern auch nach zweiter Ordnung mit sich selbst reagieren, so ergeben sich keine leicht überprüfbaren Beziehungen mehr zwischen Radikalkonzentration und Lichtintensität.

#### B.1.2.1. Die stationäre Konzentration bei unverzweigter linearer Bildung

Die Anregung des Stoffes A führt in einer direkten photochemischen Reaktion zum Radikal  $R\cdot$  :

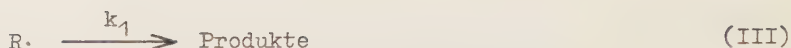


Für die Bildungsgeschwindigkeit von  $R\cdot$  ergibt sich der Ansatz

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_b I [A] \quad (5)$$

mit der Lichtintensität  $I$  und einer Bildungskonstante  $k_b$ , die keine chemische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante ist, sondern zusätzlich den Extinktionskoeffizienten von A und die Quantenausbeute für die photochemische Reaktion enthält.

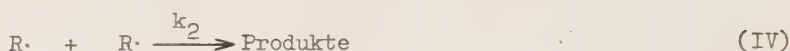
Nach Einführung der Stationaritätsbedingung  $d[R\cdot]/dt = 0$  erhält man bei einer Termination von  $R\cdot$  nach erster Ordnung



für die stationäre Konzentration

$$[\overline{R\cdot}] = \frac{k_b [A]}{k_1} I \quad (6)$$

und für eine Abreaktion nach zweiter Ordnung

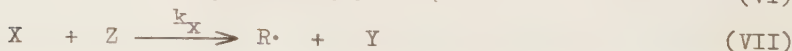
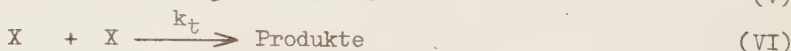
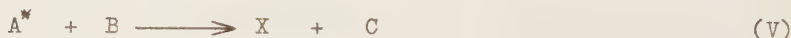
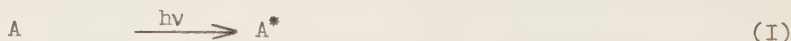


$$[\overline{R\cdot}] = \left( \frac{k_b [A]}{2 k_2} \right)^{1/2} I^{1/2} \quad (7)$$

Die Beobachtung der stationären Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Lichtstärke ermöglicht also die Unterscheidung zwischen Terminationsreaktionen nach erster oder zweiter Ordnung, ohne daß die Geschwindigkeitskonstanten für die Bildung oder die Abreaktion bekannt sein müssen.

#### B.1.2.2. Die stationäre Konzentration bei verzweigter nicht-linearer Bildung

Für diesen Abschnitt soll folgende Reaktionsfolge angenommen werden:



Die Bildungsgeschwindigkeit des beobachteten Radikals  $R\cdot$

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = k_x [X][Z] \quad (8)$$

ist nicht mehr linear von der Photolyseintensität abhängig.  
Aus der Stationaritätsbedingung für  $X$

$$\frac{d[X]}{dt} = k_b[A] I - 2 k_t[X]^2 - k_x[Z][X] = 0 \quad (9)$$

erhält man für die stationäre Konzentration des Zwischenproduktes

$$[X] = \frac{\sqrt{k_x^2[Z]^2 + 8 k_b[A] k_t I} - k_x[Z]}{4 k_t} \quad (10)$$

Für die stationäre Konzentration von R $\cdot$  ergibt sich damit bei einer Abreaktion nach erster Ordnung (Gleichung III)

$$[R] = \frac{k_x[Z] \sqrt{k_x^2[Z]^2 + 8 k_b[A] k_t I} - k_x^2[Z]^2}{4 k_t k_1} \quad (11)$$

und bei einer Abreaktion nach zweiter Ordnung gemäß Gleichung IV

$$[R] = \left( \frac{k_x[Z] \sqrt{k_x^2[Z]^2 + 8 k_b[A] k_t I} - k_x^2[Z]^2}{8 k_t k_2} \right)^{1/2} \quad (12)$$

Bei diesem Reaktionsmodell sind keine einfachen Beziehungen mehr zwischen Radikalkonzentration und Lichtintensität gegeben. Eine quantitative Auswertung erfordert die Kenntnis aller Geschwindigkeitskonstanten und Konzentrationen. Sind diese nicht bekannt, und das ist wegen der komplexen Zusammensetzung von  $k_b$  und der unbekannten absoluten Lichtintensität  $I$  in dieser Arbeit der Fall, so kann doch aus den Beziehungen (11) und (12) zumindest auf eine geringere Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Lichtintensität geschlossen werden, als sie sich aus den Gleichungen (6) und (7) für den Fall der direkten linearen Bildung von R $\cdot$  ergibt.

Sorgt man durch eine hohe Konzentration von Z dafür, daß die Reaktion VI eine untergeordnete Rolle spielt ( $2k_t[X] \ll k_x[Z]$ ), so ergibt sich für die stationäre Konzentration von X

$$[X] = \frac{k_b[A] I}{k_x[Z]} \quad (13)$$

und für die Konzentration des Radikals R $\cdot$  werden je nach Ter-

minationsordnung wieder die Beziehungen (6) und (7) erhalten. Die stationäre Konzentration ist dann nicht mehr von  $k_x$  und  $[Z]$  abhängig, weil jedes Molekül X zu einem Radikal R $\cdot$  reagiert.

### B.1.3. Die quasistationäre Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Frequenz des rotierenden Sektors bei modulierter Photolyse

Für den Fall, daß das beobachtete Radikal R $\cdot$  in einer linearen Kette durch die Bestrahlung mit der Lichtintensität I entsteht, kann aus der Beobachtung der quasistationären Konzentration  $\overline{[R]}$  in Abhängigkeit von der Frequenz f der Modulation mit einem Quotienten r von Hell- zu Dunkelperiode auf die Reaktionsordnung n und die Geschwindigkeitskonstante geschlossen werden. Die Bedingung für den stationären Zustand kann man formulieren als

$$a[\overline{R}]^n = I \quad (14)$$

Wird das Licht sehr schnell moduliert in Bezug auf die Reaktionsgeschwindigkeit, sieht das chemische System statt der unmodulierten Lichtintensität  $I_0$  eine verringerte quasistationäre Lichtintensität  $I_0 r/(r+1)$ . Für die mittlere Radikalkonzentration ergibt sich

$$[\overline{R}]_{\text{schnell}} = \left( \frac{I_0 r}{a(r+1)} \right)^{1/n} \quad (15)$$

Dies entspricht völlig der Verringerung der Photolyseintensität mit Neutralfiltern. Wird die Frequenz des rotierenden Sektors dagegen so klein, daß das chemische System der Modulation folgen kann, dann ist während eines Teils  $r/(r+1)$  der Zeit (Hellperiode) die volle Lichtintensität  $I_0$  wirksam, während in der restlichen Zeit die Radikalkonzentration null ist. Für die mittlere Konzentration von Hell- und Dunkelperiode ergibt sich

$$[\overline{R}]_{\text{langsam}} = \frac{r}{r+1} \left( \frac{I_0}{a} \right)^{1/n} \quad (16)$$

Für das Verhältnis der Radikalkonzentrationen unter den beiden Grenzbedingungen erhält man die Beziehung (17):

$$\frac{[\bar{R}]_{\text{langsam}}}{[\bar{R}]_{\text{schnell}}} = \left( \frac{r}{r+1} \right)^{(1-1/n)} \quad (17)$$

Eine Änderung der Radikalkonzentration mit der Modulationsfrequenz ist also nur zu erwarten, wenn die Reaktionsordnung ungleich eins ist. Die analytischen Beziehungen für die Abhängigkeit  $[R] = f(f)$  wurden von G.M.Burnett und H.W.Melville (51) abgeleitet. Eine Zusammenfassung findet sich bei L.F.Phillips (52). Die Methode wurde für parallele Termination nach erster und zweiter Ordnung, inhomogene Radikalerzeugung und trapezförmige Lichtimpulse erweitert. Sie setzt jedoch immer die Bildung von R in einer linearen Kette voraus, wie es der Ansatz in Gleichung (14) erfordert. Deshalb wird das Verfahren in dieser Arbeit nicht zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten herangezogen. Es kann jedoch auf einfache Weise einen Hinweis auf die Reaktionsordnung der Termination geben, indem man prüft, ob die quasistationäre Radikalkonzentration auf die Veränderung der Sektorfrequenz reagiert. Dabei ist zu beachten, daß die Konzentrationsänderungen in einem relativ kleinen Bereich um die Modulationsfrequenz  $f = (2\pi\tau)^{-1}$  auftreten, wenn  $\tau$  die mittlere Lebensdauer des Radikals mit der Terminationskonstante  $k_t$  ist:

$$\tau = \frac{[\bar{R}]^{1-n}}{k_t} \quad (18)$$

## B.2. Zur Theorie diffusionskontrollierter Reaktionen

### B.2.1. Die Beschreibung der Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe von Konzentrationsgradienten

Für bimolekulare Reaktionen in einer Lösung ist die maximal mögliche Reaktionsgeschwindigkeit dann gegeben, wenn die Diffusion der reagierenden Partner zueinander der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Zur Beschreibung einer solchen Reaktion sind verschiedene Modelle entwickelt worden, die von R.M.Noyes (73) zusammenfassend beschrieben werden. Von wenigen Ausnahmen abgesehen (72,74) wird für die Terminationsreaktionen

organischer Radikale in Lösung ein Modell benutzt (49,75,76), das die Reaktionsgeschwindigkeit mit Hilfe eines Konzentrationsgradienten um ein Zentralatom A beschreibt und das hier kurz referiert werden soll.

Das Zentralatom A ist in der Lösung von Reaktionspartnern B umgeben, deren Konzentration  $N_r$  [Moleküle/cm<sup>3</sup>] eine Funktion des Abstands  $r$  von A ist. Es sollen keinerlei weitreichende Wechselwirkungen zwischen den Teilchen auftreten; diese dürfen also insbesondere keine elektrische Ladung tragen. Mit Hilfe des ersten Fickschen Gesetzes kann der Fluß  $\phi$  [Moleküle/sec] von B in Richtung auf das zentrale Molekül A beschrieben werden :

$$\phi = \frac{dn}{dt} = D'F \frac{dN}{dr} \quad (19)$$

Die Diffusion ist selbstverständlich aus allen Raumrichtungen möglich, so daß für  $F$  die Kugeloberfläche  $4\pi r^2$  einzusetzen ist.  $D'$  ist der relative Diffusionskoeffizient von A und B. Damit ergibt sich aus Gleichung (19)

$$\left(\frac{dN}{dr}\right)_r = \frac{\phi}{4\pi r^2 D'} \quad (20)$$

und weiter durch Integration

$$N_r = N_\infty - \frac{\phi}{4\pi r D'} \quad (21)$$

mit der Konzentration  $N_\infty$  von Teilchen B in großer Entfernung von A, die gleich der makroskopisch meßbaren mittleren Konzentration ist. Zwischen der Reaktionsgeschwindigkeit und dem Fluß  $\phi$  besteht folgender Zusammenhang:

$$\phi = - \frac{1}{N_A} \frac{dN}{dt} = k' N_\infty \quad (22)$$

Die Reaktion zwischen A und B tritt ein bei einer Entfernung  $\rho$ , die gleich der Summe der Radien beider Moleküle ist, mit einer Reaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k$  und der Konzentration  $N_\rho$  von B im Abstand  $\rho$  :

$$\phi = k N_\rho \quad (23)$$

Eingesetzt in Gleichung (21) erhält man

$$N_{\rho} = \frac{N_{\infty}}{1 + \frac{k}{4\pi\rho D'}} \quad (24)$$

Experimentell zugänglich sind nur die mittlere Konzentration  $N_{\infty}$  und die Geschwindigkeitskonstante  $k'$  der Gleichung (22), mit der man erhält

$$k' = \frac{\phi}{N_{\infty}} = \frac{k N_{\rho}}{N_{\infty}} = \frac{4\pi\rho D'}{1 + \frac{4\pi\rho D'}{k}} \quad (25)$$

Für die in dieser Arbeit auftretenden Reaktionen von zwei gleichen Molekülen A miteinander, erhält man mit dem Geschwindigkeitsansatz

$$-\frac{1}{2} \frac{dN_A}{dt} = k' N_A^2 = \frac{1}{2} \phi N_A \quad (26)$$

die entsprechende Beziehung

$$k' = \frac{2\pi\rho D'}{1 + \frac{2\pi\rho D'}{k}} \quad (27)$$

Die Geschwindigkeitskonstante  $k$  wird gemessen, wenn in der Lösung eine Gleichgewichtsverteilung vorhanden ist, wenn also  $N_{\rho} = N_{\infty}$  ist. Dies ist der Fall, wenn die Bedingung

$$k \ll 2\pi\rho D' \quad (28)$$

erfüllt ist. Unter den normalen Bedingungen (peinige Å;  $D' \approx 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{sec}$ ) ist für Geschwindigkeitskonstanten kleiner als etwa  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  mit sehr guter Näherung  $k=k'$  erfüllt. Werden die Reaktionen so schnell, daß  $k \gg 2\pi\rho D'$  ist, dann geht die Beziehung (27) über in

$$k' = 2\pi\rho D' \quad (29)$$

Dies erhält man auch durch die Randbedingung  $N_{\rho}=0$ ; von vielen Autoren werden nur die durch Gleichung (29) beschriebenen Reak-

tionen als diffusionskontrolliert bezeichnet. Die weitere Betrachtung soll sich daher auf diesen Fall beschränken. Da zwei gleiche Moleküle vom Radius  $r$  mit einem Diffusionskoeffizienten  $D$  miteinander reagieren, ist  $\rho = 2r$  und  $D' = 2D$ . Man erhält mit Gleichung (29)

$$k' = 8\pi r D \quad [\text{cm}^3/\text{Molekül sec}] \quad (30)$$

oder mit den in der Kinetik üblichen Einheiten

$$k_d = \frac{8\pi N_A r D}{1000} \quad [\text{M}^{-1}\text{sec}^{-1}] \quad (31)$$

Für den Diffusionskoeffizienten von Teilchen, die groß sind im Verhältnis zu den Lösungsmittelmolekülen, wird die Stokes-Einstein-Beziehung (32) verwendet.

$$D = \frac{k T}{6\pi r \eta} \quad (32)$$

Durch Einsetzen von (32) in die Gleichung (31) ergibt sich schließlich

$$2 k_d = \frac{8 R T}{3000 \eta} \quad (33)$$

$k_d$  ist die maximal mögliche Geschwindigkeitskonstante, die dann beobachtet werden sollte, wenn jede Begegnung zweier Reaktionspartner zu einer Reaktion führt. Sie ist nach Gleichung (33) für die Reaktion zweier gleicher Teilchen unter den Bedingungen der Ableitung von (33) nicht von der Größe dieser Teilchen abhängig.

Handelt es sich um die Reaktion zweier Radikale, wird außerdem noch der Einfluß des Elektronenspins diskutiert. Wenn zwischen den Spins beider Radikale keine Wechselwirkung besteht, liegt statistisch nur bei 25% aller Begegnungspaare ein reaktiver Singulettzustand vor. Umstritten ist jedoch die Bedeutung dieser Spinauswahl für Lösungsreaktionen. Während bei Gasreaktionen eine Spinerhaltung allgemein akzeptiert wird, wird bei Reaktionen in Lösung häufig argumentiert, daß die Partner innerhalb eines Lösungsmittelkäfigs so lange benachbart sind, daß in jedem Fall eine Spinumkehr während einer Begegnung mög-

lich ist. Aus neueren CIDNP-Untersuchungen wird jedoch geschlossen (49), daß die Spinauswahl auch für Lösungsreaktionen von Bedeutung ist und mit einem Faktor  $1/4 \leq \sigma \leq 1$  zu berücksichtigen ist, so daß mit Gleichung (33) dann folgt

$$2 k_d' = \sigma \frac{8 R T}{3000 \eta} \quad (34)$$

Experimentell läßt sich  $\sigma$  kaum bestimmen und damit die Frage nach der Spinerhaltung nicht entscheiden. Dazu wären neben eventuell noch möglichen sehr genauen Bestimmungen von experimentellen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{exp}}$  Theorien nötig, die ebenso zuverlässige absolute Geschwindigkeitskonstanten  $k_d$  für Diffusionskontrolle liefern, um  $\sigma$  aus  $\sigma = k_{\text{exp}}/k_d$  zu erhalten. Die zur Zeit bekannten Modelle (73) ergeben jedoch keine Absolutwerte, die dies leisten könnten. Außerdem lassen sich auftretende Abweichungen zwischen  $k_{\text{exp}}$  und  $k_d$  nicht eindeutig auf eine Ursache zurückführen. Wenn nicht jede Begegnung zweier Radikale zu einer Reaktion führt, so sind neben der Spinauswahl natürlich zum Beispiel auch sterische Gründe dafür denkbar.

### B.2.2. Die Temperaturabhängigkeit diffusionskontrollierter Reaktionen

Nach Gleichung (33) ist die Reaktionsgeschwindigkeit einer diffusionskontrollierten Reaktion nur eine Funktion von Temperatur und Viskosität  $\eta$  des Lösungsmittels. Die Viskosität ist ihrerseits eine Funktion der Temperatur; die Abhängigkeit wird häufig formuliert nach

$$\eta = \eta_0 \exp \frac{E_D}{R T} \quad (35)$$

mit der Aktivierungsenergie  $E_D$  für die Diffusion. Durch Einsetzen von (35) in Gleichung (33) erhält man für die Temperaturabhängigkeit der diffusionskontrollierten Geschwindigkeitskonstante

$$2 k_d = \frac{8 R T}{3000 \eta_0} \exp\left(-\frac{E_D}{R T}\right) \quad (36)$$

Diese Beziehung erinnert an die Arrheniusgleichung mit einer

Aktivierungsenergie  $E_D$  und einem präexponentiellem Faktor, der hier allerdings linear von der Temperatur abhängt, während für die Stoßzahl aus der kinetischen Gastheorie eine geringere Abhängigkeit mit  $T^{1/2}$  folgt. Trotzdem wird häufig die experimentelle Aktivierungsenergie  $E_A$  mit der durch Gleichung (35) definierten und aus der Temperaturabhängigkeit der Viskosität bestimmten Aktivierungsenergie für Diffusion  $E_D$  verglichen, da der Exponent natürlich einen viel größeren Beitrag liefert als der lineare Term. Eine etwas andere Möglichkeit besteht darin, mit Hilfe von Gleichung (33) die Diffusionsgeschwindigkeitskonstante  $k_d$  für verschiedene Temperaturen  $T$  mit  $\eta(T)$  zu berechnen und mit diesen Werten eine Arrheniusdarstellung zu versuchen. Dabei ist zunächst kein Ansatz für die Temperaturabhängigkeit der Viskosität wie in Gleichung (35) nötig. Eine lineare Abhängigkeit von  $\ln k_d = f(1/T)$  bestätigt dann natürlich nachträglich die exponentielle Abhängigkeit der Gleichung (36). Da aber auch die lineare  $T$ -Abhängigkeit vor dem Exponenten in die Berechnung eingeht, ergeben sich aus der Steigung der Arrheniusgeraden Aktivierungsenergien  $E_D'$ , die besonders für sehr kleine Werte von der nach Gleichung (35) bestimmten Energie  $E_D$  verschieden sind. Für einige der in dieser Arbeit benutzten Lösungsgemische sind die numerischen Werte im Abschnitt B.2.3. angegeben.

### B.2.3. Messungen einiger Viskositäten

Die Viskositäten einiger Lösungsmittel und ihre Temperaturabhängigkeit wurden mit einem Kapillarviskosimeter (Schott und Gen.) untersucht. Zur Eichung des Viskosimeters diente Aceton mit einem Literaturwert (77)  $\eta(25^\circ\text{C}) = 0.316 \text{ cP}$ . Die Abb. 1 zeigt die Viskositäten von Lösungsgemischen, die neben 5 Vol% Pyridin verschiedene Teile Propanol(-2) und Aceton enthalten. Als Grenzwerte sind 5 Vol% Pyridin in Propanol und reines Aceton mit eingetragen. Die Viskosität des reinen Alkohols wurde ebenfalls bestimmt zu  $\eta(25^\circ\text{C}) = 2.17 \text{ cP}$ .

Untersuchungen zur Temperaturabhängigkeit wurden vorgenommen für Aceton, Propanol(-2) und ein Gemisch von Pyridin, Aceton und Propanol(-2) (5/47.5/47.5 Vol%). Für Aceton und zum Teil

für Propanol'-2, konnten Literaturwerte (77) herangezogen werden. Aus den Viskositäten wurde die Aktivierungsenergie der Diffusion  $E_D$  entsprechend Gleichung (35) bestimmt. Außerdem wurden die Diffusionsgeschwindigkeitskonstanten  $k_d(T)$  nach Gleichung (33) ermittelt und in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen (siehe Abb.2). Aus dem Anstieg der Geraden ergeben

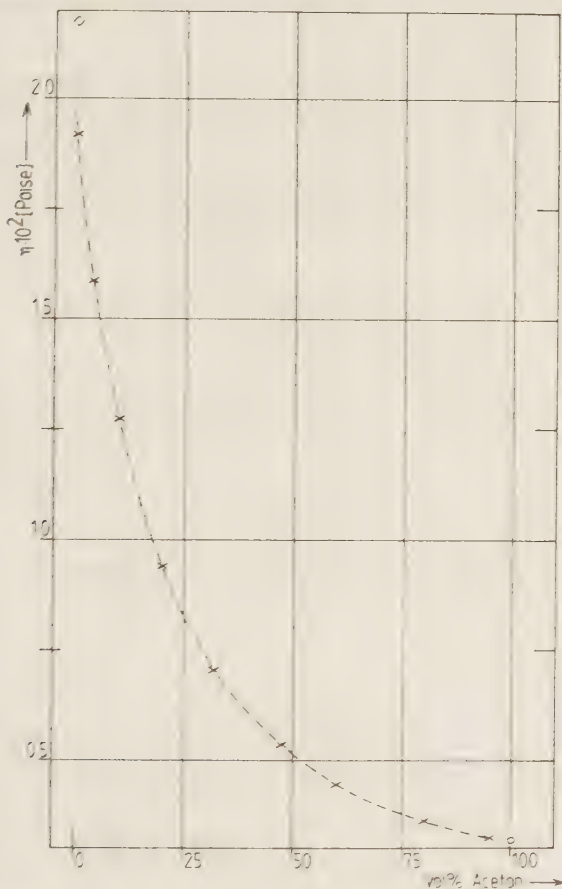


Abb.1 Experimentell bestimmte Viskositäten folgender Lösungsmittel und -mischungen bei 25 °C

o Propanol'-2,

o Aceton

x 5 Vol% Pyridin, die aufgetragene Menge Aceton,

Rest Propanol'-2,

sich die Aktivierungsenergien  $E'_D$  :

| Medium                                              | $E_D$ [kJ/mol] | $E'_D$ [kJ/mol] |
|-----------------------------------------------------|----------------|-----------------|
| Propanol(-2)                                        | $22.6 \pm 2.5$ | $25.0 \pm 2.5$  |
| Aceton                                              | $6.7 \pm 0.5$  | $9.1 \pm 0.6$   |
| Pyridin/Aceton/<br>Propanol(-2)<br>5/47.5/47.5 Vol% | $9.6 \pm 0.2$  | $12.0 \pm 0.1$  |

Da die Energie  $E'_D$  auch die lineare Temperaturabhängigkeit der Diffusionsgeschwindigkeitskonstante nach Gleichung (36) berücksichtigt, ist  $E'_D$  immer größer als  $E_D$ . Die relativen Abweichungen sind besonders groß bei kleinen Aktivierungsenergien, da dann der exponentielle Term weniger dominierend ist.

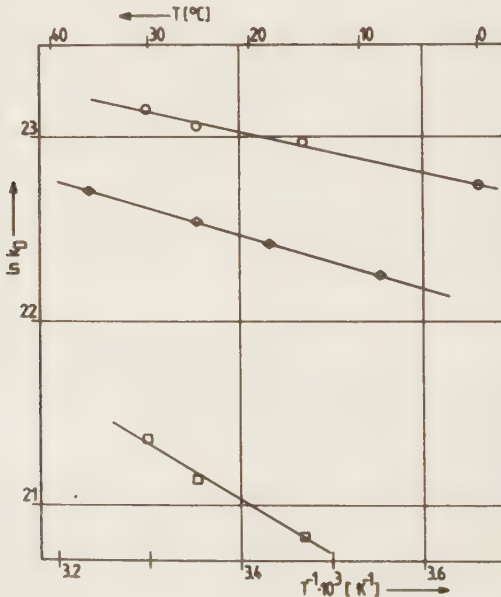


Abb.2 Temperaturabhängigkeit der nach Gleichung (33) aus dem Temperaturgang der Viskositäten berechneten Diffusionsgeschwindigkeitskonstante  $k_d$  für

□ Propanol(-2)

○ Aceton

◇ Pyridin/Aceton/Propanol(-2) (5/47.5/47.5 Vol%)

### B.3. Theoretische Grundlagen zur Bestimmung der Radikalkonzentration

#### B.3.1. Der Zusammenhang zwischen Radikalkonzentration und ESR-Signal

Befindet sich im Resonator eine Probe von  $N$  Teilchen mit einem Spin  $S$  in einem äußeren Magnetfeld  $H$ , so ergibt sich die von dieser Probe absorbierte Mikrowellenleistung  $P$  zu (78)

$$P(H) = \frac{\pi}{2} \omega_0 H_1^2 \frac{N g^2 \beta^2 S(S+1)}{3 k T} H f(H-H_0) \quad (37)$$

Dabei bedeuten

|            |                         |                                          |
|------------|-------------------------|------------------------------------------|
| $\omega_0$ | $= g \beta H_0 / \hbar$ | : Mikrowellenfrequenz                    |
| $H_1$      |                         | : magnetische Feldstärke der Mikrowellen |
| $g$        |                         | : g-Faktor                               |
| $\beta$    |                         | : Bohrsches Magneton                     |
| $k$        |                         | : Boltzmann Konstante                    |

Die Funktion  $f(H-H_0)$  beschreibt den Verlauf der Absorptionskurve und ist normiert entsprechend

$$\int_0^\infty f(H-H_0) dH = 1 \quad (38)$$

Die Beziehung (37) ist nur gültig, wenn die thermische Energie  $kT$  sehr viel größer ist als die ESR-Resonanzenergie  $\hbar\omega_0$ , wenn also gilt

$$T \gg \hbar\omega_0/k \quad (39)$$

Für ein im X-Band arbeitendes Spektrometer ist  $\hbar\omega_0/k \approx 0.5$  K, so daß die Bedingung (39) leicht zu erfüllen ist. Die Integration (27) von Gleichung (37) ergibt für eine symmetrische Absorptionslinie (Symmetrieachse bei  $H_0$ )

$$\int_0^\infty P dH = \frac{\pi}{2} \hbar\omega_0^2 H_1^2 \frac{N g \beta S(S+1)}{3 k T} \quad (40)$$

Wegen der Feldmodulation liefert ein ESR-Spektrometer die erste Ableitung des Absorptionssignals. Dessen zweifache Integration ergibt das erste Moment  $M_1$ , die experimentelle Größe für die gesamte von der Probe absorbierte Mikrowellenleistung.  $M_1$  ist

proportional zur Verstärkung G des Spektrometers (einschließlich der nachgeschalteten Registriergeräte) und zur Modulationsamplitude  $H_m$  (79,80). Mit Gleichung (40) kann man schreiben

$$\frac{M_1}{G H_m} = K' g S(S+1) N \quad (41)$$

Der Proportionalitätsfaktor  $K'$  ist abhängig von der Temperatur, der Mikrowellenleistung, der Resonatorgüte Q, der Ankopplung des Resonators und vom Füllfaktor, der die unterschiedlichen dielektrischen Eigenschaften und Geometrien verschiedener Proben beschreibt. Bis auf den Füllfaktor können die relativen Änderungen aller Parameter mit Hilfe eines Referenzsignales erkannt werden. Dazu befindet sich in der zweiten Kammer des Doppelresonators ein Rubinkristall, dessen Signal  $(\text{ptp})_r$  genauso von den Parametern beeinflusst wird wie das erste Moment  $M_1$  des Meßsignals. Wird das Rubinsignal mit einer Verstärkung  $G_r$  und einer Modulationsamplitude  $H_{m,r}$  aufgezeichnet, so erhält man aus Gleichung (41) für das erste Moment  $M_1$  normiert auf das Rubinreferenzsignal für eine homogene Verteilung der N Teilchen über die gesamte Resonatorlänge mit einer Konzentration c

$$\frac{M_1}{(\text{ptp})_r} \frac{G_r H_{m,r}}{G H_m} = K(H_{o,r}) g S(S+1) c \quad (42)$$

Der neue Proportionalitätsfaktor K ist nur noch eine Funktion des Magnetfeldes  $H_{o,r}$ , bei dem das Rubinsignal auftritt, und des Füllfaktors. Die erste Abhängigkeit wird umgangen, indem der Rubinkristall unverrückbar im Resonator fixiert wird. Der Füllfaktor kann konstant gehalten werden, wenn immer mit dem gleichen Lösungsmittel in der gleichen Küvette gearbeitet wird. Ist das nicht möglich, so ist zu prüfen, ob Korrekturen für unterschiedliche Lösungsmittel nötig sind.

In der Gleichung (42) tauchen als stoffspezifische Größen nur der Spin S und der g-Faktor auf. Der Spin ist bekannt; der g-Faktor kann experimentell bestimmt werden, bzw. für ein organisches Radikal als  $g = 2.00$  mit völlig ausreichender Genauig-

keit eingesetzt werden. Das bedeutet, daß nach Gleichung (42) das ESR-Signal  $M_1$  organischer Radikale von keinen stoffspezifischen Größen abhängt. Es sind daher umgekehrt auch keine individuellen Molekülparameter nötig, um aus dem ersten Moment eines ESR-Spektrums auf die Radikalkonzentration zu schließen. Es muß lediglich zuvor der Proportionalitätsfaktor K der Gleichung (43) bestimmt werden, indem das ESR-Signal einer beliebigen paramagnetischen Spezies bekannter Konzentration c aufgezeichnet und durch zweifache Integration dessen erstes Moment  $M_1$  gebildet wird. Dazu wird die von J.K.Dohrmann (27) definierte normierte Absorptionsintensität A ermittelt, die proportional zur Konzentration der paramagnetischen Teilchen ist, wenn diese homogen über die gesamte Resonatorlänge verteilt sind:

$$A = K c \quad (43)$$

$$\text{mit } A = \frac{M_1 G_r H_{m,r}}{(\text{ptp})_r G H_m g S(S+1)} \quad (44)$$

Der Eichfaktor K ist selbstverständlich für jede Küvette gesondert zu ermitteln.

### B.3.2. Der Einfluß der Probengeometrie bei der in-situ-photolytischen Radikalerzeugung

Mit Hilfe der bekannten Eichfaktoren K ist die Bestimmung der unbekannten Radikalkonzentration  $c_x$  aus den normierten Absorptionsintensitäten  $A_x$  möglich. Da jedoch das ESR-Signal primär ein Maß für die Zahl der Spins im Resonator ist, muß zur Bestimmung von Konzentrationen die Verteilung der Spins längs der Probenachse z berücksichtigt werden, da diese bei der Vermessung von Primärstandard und photolytisch erzeugten Radikalen unterschiedlich ist. Es wird das in der Abbildung 3 skizzierte Modell vorausgesetzt, nach dem die photolytisch erzeugten Radikale nur im Leuchtfleck mit dem Durchmesser l vorhanden und dort mit einer Konzentration  $c_x$  homogen verteilt sind. Die  $Mn^{2+}$ -Konzentration ist dagegen über die gesamte Resonatorlänge a konstant und gleich  $c_s$ . Bei der Ableitung ist weiter zu berücksichtigen, daß die Empfindlichkeit des Spektrometers eine

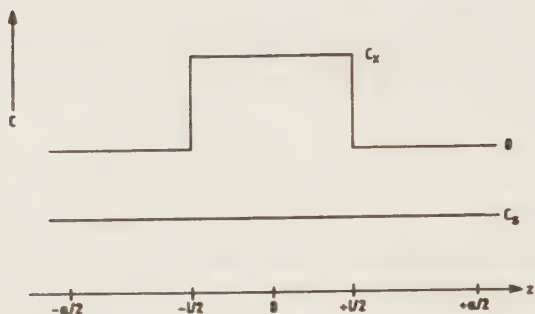


Abb.3 Konzentrationsprofile in Richtung der Probenachse  $z$   
oben: für photolytisch erzeugte Radikale  
unten: für den Primärstandard  $Mn^{2+}$

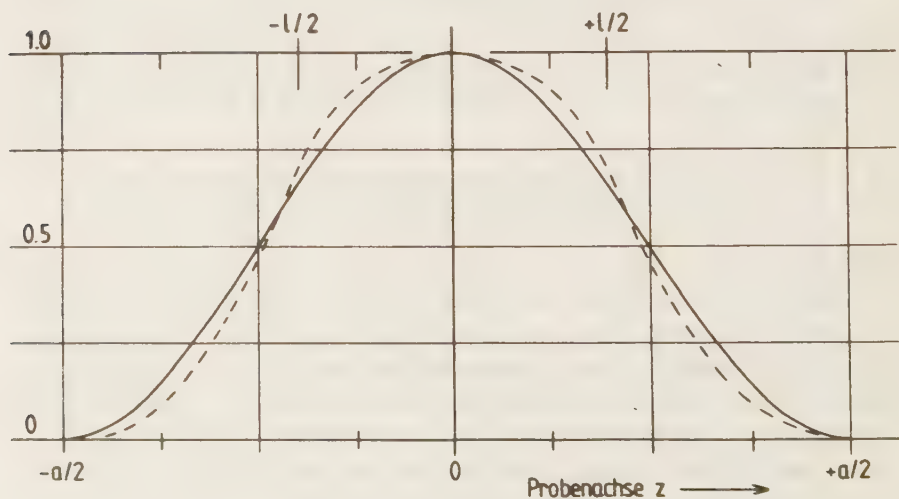


Abb.4 Abhängigkeit der Spektrometerempfindlichkeit nach Gleichung (45) (durchgezogene Linie) und der wirksamen Modulationsamplitude (unterbrochene Kurve) vom Ort längs der Probenachse  $z$  eines Resonators der Länge  $a$

Funktion des Ortes  $z$  ist. Für das Signal  $A$  im Intervall  $z$  bis  $z+dz$  innerhalb eines  $H_{102}$ -Resonators der Länge  $a$  gilt folgende Proportionalität (37) :

$$dA \sim \cos^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) dN \quad (45)$$

wobei  $dN$  die Molzahl der Radikale (Spins) im Intervall zwischen  $z$  und  $z+dz$  angibt. Diese Ortsabhängigkeit der Empfindlichkeit ist in der Abbildung 4 dargestellt. Durch Integration ergibt sich das vom Spektrometer erfaßte Gesamtsignal zu

$$A \sim \int \cos^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) \frac{dN}{dz} dz \quad (46)$$

$dN/dz$  ist eine Konstante; und zwar ergibt sich für die Eichmessung mit  $N_s$  Molen Primärstandard

$$\frac{dN_s}{dz} = \frac{N_s}{a} \quad (47a)$$

und für die Messung der unbekannten Molzahl  $N_x$  im Leuchtfleck

$$\frac{dN_x}{dz} = \frac{N_x}{l} \quad (47b)$$

Die Integrationsgrenzen sind aus Abbildung 3 ersichtlich. Mit den Beziehungen (47a,b) erhält man aus Gleichung (46) für die Absorptionsintensitäten von Standardmessung  $A_s$  und Konzentrationsbestimmung  $A_x$

$$A_s \sim \frac{N_s}{a} \int_{-a/2}^{a/2} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) dz \quad A_x \sim \frac{N_x}{l} \int_{-1/2}^{1/2} \cos^2\left(\frac{\pi}{a}z\right) dz \quad (48a,b)$$

Die Integration von (48a,b) ergibt

$$A_s \sim 0.5 N_s \quad \text{und} \quad A_x \sim 0.5 N_x \left[ 1 + \frac{a}{\pi l} \sin\left(\frac{\pi l}{a}\right) \right] \quad (49a,b)$$

Mit dem Küvettenquerschnitt  $q = db$  können die Molzahlen  $N$  durch die Konzentrationen ersetzt werden

$$N_S = c_S q a \quad \text{und} \quad N_X = c_X q l \quad (50a,b)$$

Für den Quotienten der Signalintensitäten ergibt sich dann, da der Proportionalitätsfaktor für  $A_S$  und  $A_X$  gleich ist, die Beziehung

$$\frac{A_X}{A_S} = \frac{c_X}{c_S} \frac{1}{a} \left[ 1 + \frac{a}{\pi l} \sin\left(\frac{\pi l}{a}\right) \right] \quad (51)$$

Durch Einfügen des Eichfaktors nach Gleichung (43)  $K = A_S/c_S$  folgt für die gesuchte Konzentration  $c_X$

$$c_X = A_X \frac{1}{K} \frac{a}{l} \frac{1}{1 + \frac{a}{\pi l} \sin\left(\frac{\pi l}{a}\right)} \quad (52)$$

Für den Grenzfall  $a=l$  folgt natürlich aus Gleichung (52) in Übereinstimmung mit Beziehung (43)  $c_X = A_X/K$ . Der Faktor  $a/l$  beschreibt die unterschiedlichen Volumina bei beiden Messungen; der letzte Faktor berücksichtigt die Empfindlichkeitsänderungen längs der Probenachse. Beide Faktoren werden zusammengefaßt zu

$$F = \frac{a}{l} \frac{1}{1 + \frac{a}{\pi l} \sin\left(\frac{\pi l}{a}\right)} \quad (53)$$

Mit der Resonatorlänge  $a = 2.29$  cm (56) wurde der Korrekturfaktor  $F$  in Abhängigkeit von der Ausdehnung  $l$  des Leuchtflecks berechnet und in der Abbildung 5 dargestellt. Dabei wird der Leuchtfleck als ein Rechteck mit den Seiten  $l$  und  $b$  angenommen;  $b$  ist die Breite der Küvette.

Die bisher beschriebene Korrektur -auch als Feldformfaktor bekannt- berücksichtigt mit dem Ansatz von Gleichung (45) die Verteilung der Mikrowellenleistung entlang der  $z$ -Achse. Die Signalstärke einer Probe am Ort  $z$  ist aber außerdem eine Funktion der Amplitude  $H_{m,z}$  der magnetischen Feldmodulation am Probenort. Die Ortsabhängigkeit der Modulationsstärke wird von Varian (56) in einer kleinen Skizze angegeben. Sie ist daraus übernommen und in der Abbildung 4 über der  $z$ -Achse aufgetragen.

Nach den Herstellerangaben führt diese Verteilung des Modulationshubs dazu, daß bei einer homogen gefüllten Küvette die Signalstärke um einen Faktor  $0.39/0.50$  kleiner wird, als es der Gleichung (49a) entspricht. Diese geht bei Berücksichtigung dieses Effektes also über in

$$A_s = 0.5 N_s \frac{0.39}{0.50} = 0.5 N_s 0.78 \quad (54)$$

Eine entsprechende Korrektur für das Signal  $A_x$  im Leuchtfleck ist abhängig von der Größe eben dieses Leuchtflecks, wie sich unmittelbar aus Abbildung 4 ergibt. Es wird daher für die Auswertung zunächst vorausgesetzt, daß die Ausdehnung der bestrahlten Zone so klein ist, daß hier noch die konstante volle Modulationsstärke wirksam ist. Damit ergibt sich für das Signal  $A_x$  keine Korrektur, und für den gesamten neuen Korrekturfaktor  $F'$  folgt mit Gleichung (53)

$$F' = 0.78 F = 0.78 \frac{a}{l} \frac{1}{1 + \frac{a}{\pi l} \sin\left(\frac{\pi l}{a}\right)} \quad (55)$$

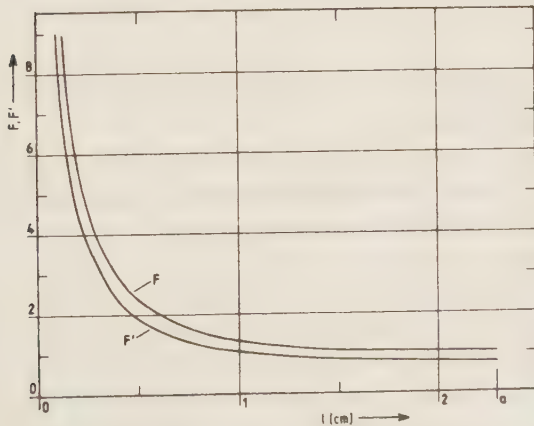


Abb. 5

Geometrische Korrekturfaktoren  $F$  und  $F'$  nach Gleichung (53) bzw. (55) als Funktion des Leuchtfleckdurchmessers  $l$  in einem Resonator der Gesamtlänge  $a$

Der Faktor  $F'$  ist ebenfalls in der Abbildung 5 als Funktion von  $l$  aufgetragen. Für die Bestimmung einer unbekannten Radikalkonzentration  $c_x$  ergibt sich schließlich

$$c_x = A_x \frac{1}{K} F' \quad (56)$$

Zur Berechnung von  $F'$  muß die Ausdehnung der photolysierten Zone bekannt sein. Es wird angenommen, daß diese über die gesamte Breite der Küvette geht. Für ihre Länge  $l$  kann der Durchmesser  $\phi = 9$  mm des Schlot es angesetzt werden, durch den das parallele Licht in den Resonator gelangt. Aus der Beobachtung von bestrahlten Küvetten und den Rückständen darin läßt sich schließen, daß dieser Wert recht vernünftig ist. Eine wirklich scharfe Abgrenzung der Lichtzone ist ohnehin nicht zu erwarten. Für den Korrekturfaktor ergibt sich dann der Wert

$$F' = 1.12 \quad (\text{für } l = 0.9 \text{ cm})$$

Aus den Abbildungen 4 und 5 erkennt man, daß diese Größe der bestrahlten Zone im optimalen Bereich liegt. Für kleinere Leuchtflecke ergeben sich bei gleichen Absolutfehlern von 1 sehr große Fehler für  $F'$ ; für größere Leuchtflecke kann nicht mehr die volle Modulationsstärke angenommen werden.

### B.3.3. Die Konzentrationsbestimmung bei den zeitaufgelösten ESR-Signalen

Mit Hilfe der Beziehung (56) kann die Radikalkonzentration  $c_x$  aus der unter stationären Bedingungen erhaltenen normierten Absorptionsintensität  $A$  bestimmt werden. Da es nicht sinnvoll erscheint, diese stationäre Konzentration einfach für die kinetischen Messungen zu übernehmen, weil z.B. zwischen beiden Messungen die Apparatur ab- und neu aufgebaut werden muß oder weil bei kinetischen Experimenten die stationäre Konzentration ganz bewußt verändert wird, muß noch eine Beziehung definiert werden, die die Radikalkonzentration  $c_x$  mit der Signalgröße einzelner Linien verknüpft. Wie sich aus der Tabelle 1 und den Gleichungen (59) und (60) ergibt, ist das erste Moment einer ESR-Linie bei gleichbleibender Linienform proportional zur

(ptp)-Intensität der Linie. Für eine Linie  $i$  wird daher ein Eichfaktor  $C_i$  definiert als Quotient der ermittelten Radikalkonzentration  $c_x$  und der bei dieser Bestimmung mit einer Verstärkung  $G$  gemessenen (ptp)-Intensität der Linie  $i$ , die normiert wird auf die Größe des Rubinreferenzsignals:

$$C_i = \frac{c_x}{\frac{(ptp)_i}{(ptp)_R G}} \quad (57a)$$

Unter den Voraussetzungen, daß die Linienbreiten und Modulationsamplituden  $H_m$  bei Konzentrationsbestimmung und kinetischer Messung gleich sind, daß weiter der Rubinstandard immer mit gleicher Verstärkung  $G_R$  und gleicher Modulation  $H_{m,R}$  aufgenommen wird, kann die aktuelle Konzentration berechnet werden durch Multiplikation von  $C_i$  mit der normierten (ptp)-Intensität der Linie  $i$ :

$$c_x = C_i \frac{(ptp)_i}{(ptp)_R G} \quad (57b)$$

Bei nicht vollständig aufgelösten Linien wird statt der (ptp)-Intensität die positive Amplitude der Linie bezogen auf die Nulllinie (ptz) benutzt. Um Verwechslungen zu vermeiden, werden die so definierten Eichfaktoren als  $\bar{C}_i$  bezeichnet. Die Eichfaktoren  $C_i$  und  $\bar{C}_i$  sind nur bei gleichbleibenden Linienformen eines Radikals konstant; sie sind daher abhängig von Temperatur und Lösungszusammensetzung. Der Einfluß dieser Parameter kann für verschiedene Radikale sehr unterschiedlich sein.

Da bei stationären und zeitaufgelösten Messungen unterschiedliche Bedingungen für die Registrierung mit dem Mittelwertrechner Nicolet 1074 vorliegen (vgl. C.4. und C.5.), müssen vor Anwendung der Eichfaktoren  $C_i$  und  $\bar{C}_i$  die zeitaufgelöst gemessenen Signalintensitäten  $y_i^*$  (ptz-Wert) umgerechnet werden gemäß

$$(\text{ptp})_i^* = \frac{y_i^* p 2^{12} q}{z 2^n}$$

mit  $z$ : Zahl der aufsummierten Messungen

$n$ : digitale Auflösung bei der zeitaufgelösten Messung in bit

$p = 2$  : für Eichfaktoren  $C_i$  (ptp)

$p = 1$  : für Eichfaktoren  $\bar{C}_i$  (ptz)

$q = 1$  : bei Messungen am Schreiberausgang des Spektrometers

$q=10.65$ : bei Messungen am Ausgang "minimum filtered"

Bei den stationären Messungen ist die Auflösung immer 12 bit.

#### B.3.4. Die Integration von ESR-Linien

Die zur Konzentrationsbestimmung nötige zweifache Integration des Spektrometersignals ist mit einigen grundsätzlichen Fehlern behaftet, die kurz diskutiert werden sollen. Dabei ist zunächst nicht an Komplikationen infolge von Meßfehlern gedacht (Nullliniendrift, asymmetrische Linien, Sättigung), wie sie von M.L.Randolph (62) behandelt worden sind. Vielmehr sollen zwei systematische Fehlerquellen an einer idealen Linie betrachtet werden:

- Der Fehler, der sich aus der Integration über einen nur endlichen Feldbereich ergibt, und
- der Einfluß der benutzten digitalen Integrationsmethode auf das Ergebnis.

Diese Überlegungen sollen jeweils für Linien mit Lorentz- und Gauss-Linienform angestellt werden, die als ideale Grenzformen der experimentellen Linien aufgefaßt werden können. In der Tabelle 1 sind die Funktionsgleichungen für erste Ableitung  $y'$ , Absorptionskurve  $y$  und erstes Moment  $M_1$  für beide Linienformen aufgeführt (63). Zur Vereinfachung der Beziehungen wurde das Magnetfeld  $H_r$  an der Resonanzstelle gleich null gesetzt  $H_r = 0$ .

|                              |                                                                                                   |                                                                                             |
|------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------|
| Erste Ableitung              | $y' = -(\text{ptp}) \frac{16}{9} H \frac{\Delta^3 H_{pp}}{(\Delta^2 H_{pp} + \frac{4}{3} H^2)^2}$ | $y' = - \frac{(\text{ptp}) \sqrt{e}}{\Delta H_{pp}} H \exp(-\frac{2}{\Delta^2 H_{pp}} H^2)$ |
| ptp-Amplitude                | $2 y'_{\max} = (\text{ptp}) = \frac{\sqrt{3}}{\pi} \frac{1}{\Delta^2 H_{pp}}$                     | $2 y'_{\max} = (\text{ptp}) = 4 \sqrt{\frac{2}{\pi e}} \frac{1}{\Delta^2 H_{pp}}$           |
| Absorptionskurve             | $y = y_{\max} \frac{\Delta^2 H_{pp}}{\Delta^2 H_{pp} + \frac{4}{3} H^2}$                          | $y = y_{\max} \exp(-\frac{2}{\Delta^2 H_{pp}} H^2)$                                         |
| Maximum der Absorptionskurve | $y_{\max} = \frac{2}{\pi \sqrt{3}} \frac{1}{\Delta H_{pp}}$                                       | $y_{\max} = \sqrt{\frac{2}{\pi}} \frac{1}{\Delta H_{pp}}$                                   |
| Erstes Moment                | $M_1 = \frac{\pi}{\sqrt{3}} (\text{ptp}) \Delta^2 H_{pp}$                                         | $M_1 = \frac{1}{4} (\text{ptp}) \sqrt{\frac{e \pi}{2}} \Delta^2 H_{pp}$                     |
|                              | <u>LORENTZ</u>                                                                                    | <u>GAUSS</u>                                                                                |

Tabelle 1. Funktionsgleichungen für Gauss- und Lorentzlinien (Resonanzfeld  $H_r = 0$ )

$\Delta H_{pp}$  ist die ptp-Breite der ersten Ableitung  
 (ptp) ist die Amplitude (peak to peak) der ersten Ableitung

### B.3.4.1. Der Einfluß der Integrationsgrenzen

Die in der Tabelle 1 angegebenen Beziehungen für das erste Moment erhält man aus den Absorptionskurven durch Integration mit den Feldgrenzen  $H = -\infty$  bis  $H = +\infty$  bzw.  $H = 0$  bis  $H = +\infty$ , da aus Symmetriegründen gilt

$$\int_{-\infty}^{+\infty} y(H) dH = 2 \int_0^{+\infty} y(H) dH \quad (58)$$

Für die Integration mit endlichen Grenzen von  $H = 0$  bis  $H = H$  erhält man im Fall einer Gauss-Linie die Gleichung

$$M_1(H) = (\text{ptp}) \frac{1}{4} \sqrt{\frac{e\pi}{2}} \Delta^2_{H_{pp}} \operatorname{erf}\left(\sqrt{2} \frac{H}{\Delta_{H_{pp}}}\right) \quad (59)$$

und entsprechend für eine Lorentz-Linie

$$M_1(H) = (\text{ptp}) \frac{2}{\sqrt{3}} \Delta^2_{H_{pp}} \tan^{-1}\left(\frac{2H}{\sqrt{3} \Delta_{H_{pp}}}\right) \quad (60)$$

In der Tabelle 2 sind die Fehler  $1 - M_1(H)/M_1(H=\infty)$  angegeben, die sich bei endlicher Integration von  $H=0$  bis  $H=n \Delta_{H_{pp}}$ , also

| $H / \Delta_{H_{pp}}$ | Relativer Fehler in % für eine |              |
|-----------------------|--------------------------------|--------------|
|                       | Gausslinie                     | Lorentzlinie |
| 1                     | 5.0                            | 45.4         |
| 2                     | 0.2                            | 26.0         |
| 3                     | $10^{-4}$                      | 17.9         |
| 4                     |                                | 13.6         |
| 5                     |                                | 10.9         |
| 8                     |                                | 6.9          |
| 10                    |                                | 5.5          |
| 20                    |                                | 2.8          |
| 30                    |                                | 1.8          |
| 50                    |                                | 1.1          |

Tabelle 2

Fehler bei der endlichen Integration von  $H = H_r$  bis  $H = n \Delta_{H_{pp}}$  für ideale Lorentz- und Gausslinien

für eine Integration über  $2n$  Linienbreiten bezogen auf die ganze Linie ergeben. Man erkennt zunächst den großen Unterschied zwischen beiden Linienformen. Es sollte beachtet werden, daß sich die Fehler auf die Integration einer idealen Absorptionslinie beziehen, also nur eine einmalige Integration als Basis haben. Für eine Gauss-Linie genügt die Integration über nur vier Linienbreiten  $\Delta H_{pp}$ , um den systematischen Fehler deutlich unter 1% zu senken, während bei einer Lorentz-Linie selbst ein Bereich von einhundert Linienbreiten dazu nicht ausreicht. Daraus wäre zu folgern, daß die Integration von Lorentz-Linien über einen sehr großen Feldbereich erfolgen muß. Dies ist jedoch experimentell schwierig und häufig unmöglich:

1. Je größer der Feldbereich ist, desto störender werden feldabhängige Nulllinienänderungen und Störsignale.
2. Benachbarte Linien werden bei der Integration miterfaßt, da diese ja genauso breit sind wie die Meßlinie.
3. Das Signal-Rausch-Verhältnis kurzlebiger Radikale ist so gering, daß die Amplitude nach wenigen Linienbreiten im Rauschen verschwindet.

#### B.3.4.2. Der Einfluß der digitalen Integrationsmethode

Bei der Integration des ESR-Signals mit dem Mittelwertrechner Nicolet 1074 werden die in den Kanälen gespeicherten Werte aufsummiert. Um ein Überlaufen des Speichers zu verhindern, muß dabei mit einer Konstante  $s$  ( $s < 1$ ) multipliziert werden ( $s_1$  für die erste Integration,  $s_2$  für die zweite). Wenn  $X_i$  der Inhalt des  $i$ -ten Kanals vor der Integration ist, dann ergibt sich nach der Operation der neue Speicherinhalt  $X'_i$  zu

$$X'_i = s \sum_0^i X_i \quad (61)$$

Dabei ist jedoch zu beachten, daß der Rechner nur mit Integer-Zahlen arbeitet und auftretende "Zwischenwerte" daher immer nach unten abgerundet werden. Weiter muß die Anweisung der Beziehung (61) modifiziert werden, da bei der kanalweisen Summation für einen Kanal  $i$  nicht jeweils wieder beim ersten Kanal begonnen wird. Vielmehr wird die für den  $(i-1)$ ten Kanal bereits

durchgeführte Integration benutzt gemäß

$$X'_i = X'_{i-1} + s X_i \quad (62)$$

Die durch die Gleichungen (61) und (62) beschriebenen Operationen sind bei der Verwendung von Real-Zahlen identisch, bei Integer-Zahlen ergeben sich jedoch beträchtliche Unterschiede. Alle Kanalinhalte  $X_i \cdot s < 1$  liefern dann keinen Beitrag zum Integral. Bei der Integration des ESR-Signals werden durch die Wahl der Integrationskonstanten  $s$  alle Teile des Signals, die kleiner als  $s^{-1}$  sind, abgeschnitten.

Um die Auswirkungen dieses Integrationsverfahrens auf das Ergebnis zu prüfen, wurden die zweifachen Integrationen idealer ESR-Linien mit einem Tischrechner simuliert. Dabei ist die Möglichkeit gegeben, sowohl mit Integer- als auch mit Real-Größen zu rechnen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 3 mit verschiedenen Integrationskonstanten  $s$  für Gauss- und Lorentzlinien aufgeführt. Angegeben sind die Quotienten des theoretischen und des durch digitale Integration erhaltenen Wertes. Man erkennt auch hier wieder den großen Unterschied zwischen beiden Linienformen. Selbst bei einer zweifachen Integration über 75 Linienbreiten einer Lorentzlinie mit Integrationskonstanten  $s_1 = s_2 = 1$  ist  $M_1$  noch um 2% kleiner als der Theoriewert. Solche Integrationsbereiche sind jedoch praktisch nicht zu realisieren, so daß es keine Möglichkeit gibt, eine experimentelle Lorentzlinie auch nur annähernd vollständig zu integrieren. In der Praxis sind die Fehler allerdings kleiner als die der Tabelle 3. Zum einen sind experimentelle ESR-Linien meist keine reinen Lorentz-Linien, zum anderen werden bei der Küvetteneichung ähnliche Integrationsfehler gemacht wie bei den anschließenden Konzentrationsbestimmungen. Da dabei aber verschiedene Linienformen auftreten, da außerdem Einzellinien und ganze ESR-Spektren integriert und miteinander verglichen werden müssen, sind die dem benutzten Integrationsverfahren eigenen systematischen Fehler zu beachten. Als ein Kriterium dafür wird in die Tabellen zur Konzentrationsbestimmung die Größe  $(\text{ptp}) \cdot s_1 s_2$  aufgenommen.

| (ptp) $s_1$ |  | <u>Gauss-Linie</u> |            |                                             | <u>Lorentz-Linie</u>                  |                                             |                                       |
|-------------|--|--------------------|------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|---------------------------------------|
|             |  | $s_1$              | $s_2$      | $s_1 \frac{y_{\max}^{\text{th}}}{y_{\max}}$ | $s_1 s_2 \frac{M_1^{\text{th}}}{M_1}$ | $s_1 \frac{y_{\max}^{\text{th}}}{y_{\max}}$ | $s_1 s_2 \frac{M_1^{\text{th}}}{M_1}$ |
| 1024        |  | $2^0$              | R $2^0$    | 1.000                                       | 1.000                                 | 1.01                                        | 1.15                                  |
| 1024        |  | $2^0$              | I $2^0$    | 1.003                                       | 1.005                                 | 1.02                                        | 1.18                                  |
| 512         |  | $2^{-1}$           | I $2^{-1}$ | 1.006                                       | 1.01                                  | 1.02                                        | 1.20                                  |
| 256         |  | $2^{-2}$           | I $2^{-2}$ | 1.011                                       | 1.02                                  | 1.04                                        | 1.27                                  |
| 128         |  | $2^{-3}$           | I $2^{-3}$ | 1.02                                        | 1.04                                  | 1.06                                        | 1.37                                  |
| 64          |  | $2^{-4}$           | I $2^{-4}$ | 1.04                                        | 1.07                                  | 1.10                                        | 1.53                                  |
| 32          |  | $2^{-5}$           | I $2^{-5}$ | 1.08                                        | 1.19                                  | 1.17                                        | 1.88                                  |
| 32          |  | $2^{-5}$           | R $2^{-5}$ | 1.000                                       | 1.08                                  | 1.01                                        | 1.31                                  |
| 32          |  | $2^{-5}$           | R $2^{-5}$ | 1.000                                       | 1.00                                  | 1.01                                        | 1.15                                  |

Tabelle 3

Digitale Simulation für die Integration idealer Gauss- und Lorentzlinien mit den Integrationskonstanten  $s_1$  und  $s_2$ ; bei der Gauss-Linie wurde über 13 Linienbreiten integriert, bei der Lorentz-Linie über 17 Linienbreiten. Es bedeuten

- $y_{\max}^{\text{th}}, y_{\max}$  : simuliertes bzw. theoretisches Maximum der Absorptionslinie
- $M_1, M_1^{\text{th}}$  : simuliertes bzw. theoretisches erstes Moment des Derivativsignals (ptp)
- R : Integration mit REAL - Zahlen
- I : Integration mit INTEGER - Zahlen (Operation wie beim Mittelwertrechner)

C. Beschreibung und Überprüfung der experimentellen

=====

Anordnung

=====

C.1. Die Probe im Doppelresonator

Alle quantitativen Messungen wurden in einem Doppelresonator (Varian E-232) durchgeführt, der aus zwei miteinander verschraubten Einzelresonatoren E-231 besteht (vgl. dazu die Abb. 6). Weitere Hinweise finden sich im Abschnitt C.2. im Zusammenhang mit der Beschreibung der Temperiereinheit. Die Geometrie der Proben ergibt sich aus den Anforderungen der ESR-Spektroskopie: es müssen flache Küvetten verwendet werden mit einer inneren Dicke von 0.5 bis 1.0 mm. Alle benutzten Küvetten wurden von der Firma Medizinisch-Glastechnische Werkstätten, Berlin hergestellt. Innerhalb des Resonators bestehen sie aus zwei planparallelen Quarzplatten aus Suprasil B. Die Breite beträgt 10 mm bei den Küvetten, die ohne Temperiereinheit benutzt werden, und 8 mm bei den zu dieser Einheit gehörenden Küvetten.

Um während der Bestrahlung keine größeren Änderungen der Lösungszusammensetzung durch photolytischen Verbrauch der Ausgangsstoffe bzw. Anreicherung der Produkte zu erhalten, strömt die Lösung während der Messung durch die Küvette. Dabei ist darauf zu achten, daß die Geschwindigkeit der Strömung klein ist gegenüber der chemischen Lebensdauer der Radikale, daß die Radikale also nicht während ihrer Existenz aus dem Resonator herausgeströmt werden, sondern im Resonator abreagieren. Als treibende Kraft für die Strömung wird die Schwerkraft ausgenutzt. Die Lösung gelangt aus dem Vorratsgefäß durch Glasrohre, Teflenschläuche ( $\phi$  3mm), Verbindungsstücke und Hähne aus Teflon (alles von Serva, Heidelberg) zum unteren Ende der Küvette, durchströmt diese von unten nach oben und fließt dann durch den Strömungsmesser (Magnastat Corp.), der eine Kontrolle der Strömungsgeschwindigkeit erlaubt. Die Einstellung der Geschwindigkeit erfolgt an einem Nadelventil aus Teflon (Serva), das den Abschluß der Strömungsanlage bildet. Mit dieser einfachen Anordnung läßt sich eine gute Konstanz der Durchfluß-

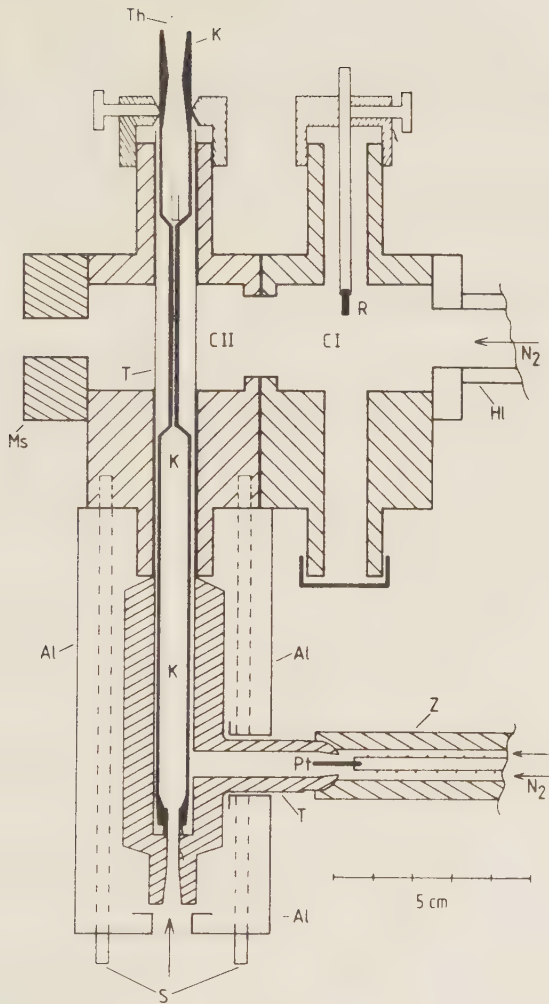


Abb.6 Schnitt durch den Doppelresonator mit eingebauter  
Temperiereinrichtung (Erläuterungen siehe Text)  
Die Zeichnung ist in einheitlichem Maßstab ausgeführt,  
in einigen Einzelheiten jedoch vereinfacht.

menge erzielen, solange die Strömungsgeschwindigkeit nicht sehr klein wird und solange das Nadelventil nicht durch Photo-lyseprodukte verstopft. Um bei den Untersuchungen von langsamen chemischen Reaktionen die Strömung völlig zu stoppen, kann noch ein Magnetventil eingebaut werden, das im Ruhezustand einen Schlauch abklemmt und nur für die Dauer eines angelegten Rechteckimpulses die Strömung freigibt. Eine Beschreibung des Ventils findet sich bei F. Galluser (37).

## C.2. Die Temperierung der Proben

Da die von Varian angebotene variable Temperiereinheit es nicht gestattet, Lösungen durch die Küvette im Resonator strömen zu lassen, mußte eine eigene Temperiereinheit entwickelt werden. Bei der Bestrahlung der Proben werden diese so weit erwärmt, daß eine zusätzliche Aufheizung nicht angestrebt wurde; die Temperierung beschränkt sich daher auf ein Kühlen mit gasförmigem Stickstoff.

Die Abb. 6 zeigt einen Schnitt längs der Probenachse durch den Doppelresonator mit der angebauten Temperiereinheit. Diese läßt sich ohne Schwierigkeiten auch an einem normalen Resonator verwenden. Der an den Hohlleiter H1 angrenzende Resonator CI enthält den Sekundärstandard, einen Rubinkristall R, der in die Stirnfläche eines Messingstabes eingelassen und so im Resonator fixiert ist, daß etwa bei  $g = 2.00$  ein Referenzsignal des Rubins zur Verfügung steht. An den zweiten Resonator CII ist die Temperiereinheit angeschraubt. Diese besteht im wesentlichen aus dem Temperiermantel T, der in seinem unteren Teil doppelwandig (verspiegelt und evakuiert) ausgeführt ist und sich nach oben verjüngt zu einem einfachen Rohr aus Suprasil B. Dieses Rohr wurde so ausgezogen, daß es genau in den Schlot des Resonators paßt. Es hat eine Wandstärke von etwa 0.4 mm. In den Boden des Temperiermantels ist die Zuführung für die Lösung eingeschmolzen, eine Schlifffhülse NS 5. Die Verbindung zur Küvette K, die von oben in den Temperiermantel eingeführt wird, erfolgt über einen Schliff, der sehr kurz gehalten wurde, um ein Abbrechen an dieser nicht zugänglichen Stelle zu vermeiden und für die Küvette eine geringe Beweg-

lichkeit aus der Probenachse heraus zu erhalten. Der Temperiermantel selbst ist wegen seiner Anpassung an den Resonatorschlot nicht beweglich und in einem Aluminiumblock Al eingebettet, der mit vier Schrauben S starr mit dem Resonatorboden verschraubt ist.

In den oberen Teil der Küvette ragt ein ein Glasrohr Th, in dessen zugeschmolzenem Ende sich ein Thermistor befindet, mit dem die Temperatur der strömenden Lösung gemessen wird. Zur Anzeige des Widerstandes dient ein digitales Multimeter (Keithly 160). Am oberen Ende des Resonators wird die Küvette mit einem serienmäßigen Zellhalter (Varian) fixiert. Um eine möglichst große Verweilzeit der strömenden Lösung in der Temperiereinheit zu erreichen, sind die hierfür entwickelten Küvetten unterhalb der flachen Zone aus dünnwandigem Rohr gefertigt.

Zur Zuführung des Stickstoffs dient ein doppelwandiges Glasrohr Z, das über einen Kugelschliff den Stickstoffstrom in den Temperiermantel T leitet. Das Rohr hat eine Länge von 50 cm, der äußere Durchmesser beträgt 18 mm, der innere 7.5 mm. Rohr, Temperiermantel und die Küvetten wurden von den Medizinisch-Glastechnischen Werkstätten, Berlin angefertigt. Der Außenmantel des Zuführungsrohres Z ist verspiegelt und evakuiert. In seinem Inneren befindet sich ein Teflonschlauch mit einem Temperatúraufnehmer Pt. Um den Schlauch sind Heizwicklungen aus Widerstandsdraht gewickelt. Die Abb. 7 zeigt den schematischen Aufbau dieses Rohres und der angeschlossenen Geräte. Tatsächlich sind alle elektrischen Zuführungen gemeinsam am hinteren Ende des Glasrohres innerhalb eines PVC-Stopfens herausgeführt. Der flüssige Stickstoff befindet sich in einer Dewarkanne K1 und wird durch Heizen mit einer stabilisierten Gleichspannung N3 (Weber Elektronik, Herford; 60 V / 3 A) verdampft. Er gelangt durch einen isolierten Siliconschlauch in das Zuführungsrohr, strömt über zwei Heizwicklungen und vorbei an dem Temperatúraufnehmer Pt (Pt 100 DIN, Hae-reus) in den Temperiermantel. Über die erste Heizwicklung und das Netzgerät N2 (Philips PE 1512, 35 V / 3.5 A) kann eine konstante Energie zur Erwärmung des Stickstoffs zugeführt werden. Die zweite Heizwicklung wird zur Temperaturstabilisie-

nung des Stickstoffstromes benutzt. Der Temperaturaufnehmer ist in Dreileiterschaltung mit einem Proportionalregler (Con-  
tronic 96 W von Hartmann & Braun) verbunden. Ein Leitgerät (RMLC 2) zeigt die Temperaturdifferenz zwischen Ist- und Soll-  
temperatur an. Die zu dieser Abweichung proportionale Regel-  
spannung  $U$  steuert das Netzgerät N1 (Zentro, 7.5 V / 5 A),  
das als Leistungsverstärker arbeitet und die zweite Heizwick-  
lung treibt. Aus einer weiteren Stickstoffkanne K2 wird gleich-  
zeitig mit einem Netzgerät N4 (Weber Elektronik, 24 V / 3 A)  
ein schwacher Stickstoffstrom in den Hohlleiter eingeblasen  
(siehe auch Abb. 6). Dies dient einerseits der Kühlung der  
Resonatoren, verhindert aber vor allem die Kondensation von  
Wasser an den Außenwänden des Temperiermantels und soll wei-  
ter dafür sorgen, daß der Rubinstandard näherungsweise die  
Temperatur der Probe hat. Da in dieser Arbeit nur Probentem-  
peraturen bis minimal  $-40^{\circ}\text{C}$  verwendet werden, ist diese Nähe-  
rung noch zulässig. Für diese Temperatur wird die Abweichung  
auf maximal  $20^{\circ}\text{C}$  geschätzt, also knapp 10%. Für Messungen bei  
oder in der Nähe der Raumtemperatur sind die Abweichungen er-  
heblich geringer. Bei Messungen über einen größeren Tempera-  
turbereich kann das von H. Fischer und Mitarbeitern (49) be-  
nutzte Verfahren angewandt werden, den Sekundärstandard in ei-  
nem Dewargefäß auf konstanter Temperatur zu halten und für die  
aktuelle Probentemperatur Curie-Korrekturen vorzunehmen.

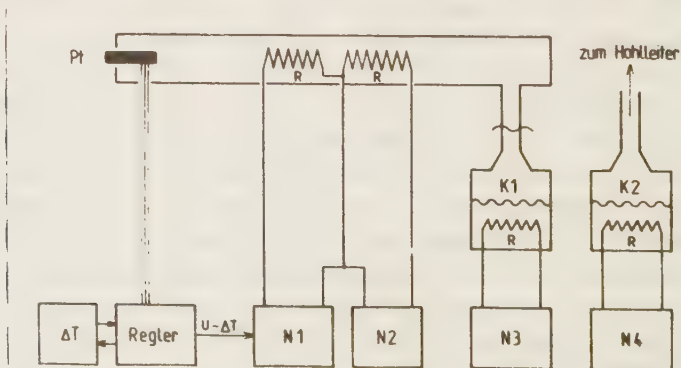


Abb. 7

Schematische Darstellung der Temperatureinheit  
(Erläuterungen siehe Text)

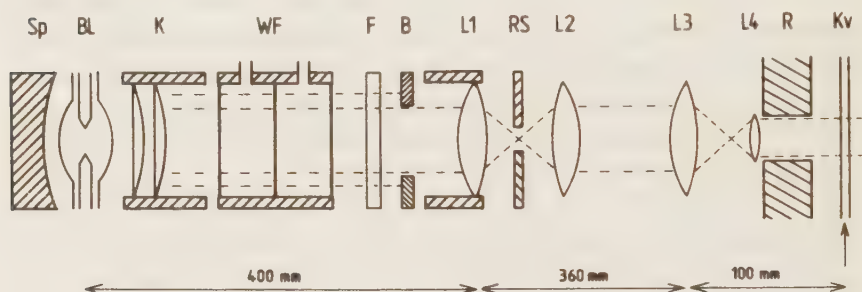
Die beschriebene Temperiereinheit regelt also nicht direkt die Temperatur der Probe, sondern die des Kühlmittels Stickstoff. Die Probentemperatur selbst ist noch eine Funktion der Kühlmittelmenge, der Strömungsgeschwindigkeit der Lösung und der Umgebungstemperatur, d. h. besonders der Bestrahlungsintensität. Werden diese Parameter konstant gehalten, kann die Temperatur der Lösung leicht auf  $\pm 0.5^{\circ}$  stabilisiert werden. Wird etwa die Lichtintensität verändert, so müssen Kühlmittelmenge und -temperatur den neuen Bedingungen angepaßt werden. Dabei dauert es jeweils einige Minuten, bis sich wieder ein thermisches Gleichgewicht eingestellt hat.

Die Einführung des Temperierermantels in den Resonator verschiebt dessen Resonanzfrequenz von 9.47 Ghz bis 9.29 Ghz, die (ptp)-Höhe des Rubinsignals nimmt um 10% ab. Ein Nachteil der benutzten Temperiereinheit ist die geringe Beweglichkeit der Küvetten. Dadurch ist bei wässrigen Lösungen keine optimale Abstimmung des Resonators mehr möglich. Untersuchungen mit wässrigen Lösungen wurden deshalb ohne die Temperieranlage durchgeführt. Die Küvetten werden dann in der üblichen Weise direkt in den Resonator montiert. Zur Kühlung wird ein Stickstoffstrom in den Hohlleiter eingeblasen. Die erreichbare Temperaturkonstanz ist wie bei Verwendung der Temperiereinheit etwa  $\pm 0.5^{\circ}$ ; es werden jedoch keine sehr tiefen Temperaturen erhalten. Dies bedeutet jedoch in der Praxis keine große Einschränkung, da durch den Gefrierpunkt des Wassers ohnehin eine Grenze gegeben ist.

### C.3. Die Bestrahlung der Proben im Resonator

An den Aufbau zur Photolyse im Hohlraumresonator sind folgende Anforderungen zu stellen: Es soll eine möglichst große Lichtmenge auf die Probe gelangen und dort eine homogene Verteilung der Photolyseprodukte erzeugen. Für die kinetischen Messungen ist darüberhinaus eine Lichtmodulation mit möglichst kleinen Anstiegszeiten nötig, um den Halbschattenfehler gering zu halten. Als Lichtquelle wurde eine 1000 Watt Hg-Xe-Höchstdrucklampe (Hanovia 977 B1) mit einem sehr kleinen Leuchtfleck

von  $1 \times 3 \text{ mm}^2$  gewählt. Die Modulation erfolgt mit einem mechanischen Chopper. Verglichen mit einer Anregung über Blitzlampen ergeben sich niedrigere Betriebskosten und eine sehr bequeme Möglichkeit, von kontinuierlicher zu gepulster Bestrahlung zu wechseln.



L1, L2, L3 Sphärische Kondensorlinsen:

$f = 50 \text{ mm}$ ,  $d = 18 \text{ mm}$ ,  $r_1 = 30.287 \text{ mm}$ ,  $r_2 = 92.39 \text{ mm}$

L4 Bikonvexlinse:  $f = 10 \text{ mm}$ ,  $\phi = 10 \text{ mm}$

Abb. 8

Aufbau zur Bestrahlung der Küvetten im Resonator mit moduliertem Licht

Den schließlich gewählten optisch-mechanischen Aufbau zeigt die Abb. 8. Die Bogenlampe BL befindet sich in einem Lampenhaus (Oriol 6140). Sie wird mit einer stabilisierten Gleichstromquelle (Oriol 6129) betrieben und mit einer Zündeinheit (Oriol 359) gezündet. Das Licht gelangt direkt und nach Reflexion an einem Spiegel Sp in den Kondensator K ( $f/1.0$ ) und tritt parallel aus dem Lampenhaus aus. Es folgt ein Wasserfilter WF (Medizinisch-Glastechnische Werkstätten), das aus je zwei 50 mm langen Kammern besteht und zur Kühlung einen Außenmantel hat, der an einen Umwälzthermostaten (Haake F 4391) angeschlossen ist. Die Filterkammern wurden mit destilliertem Wasser zur Absorption der Wärmestrahlung gefüllt. Auf das Wasserfilter folgt der Filterhalter F (Oriol 6215), der Neutralfilter (Oriol) zur Abschwächung des Photolyselichtes aufnehmen kann. Danach kommt eine Irisblende B (Oriol 6229) zur Aus-

blendung von Randstrahlen und die Linse L1. Im Brennpunkt dieser Linse kann das Licht mit einem rotierenden Sektor (PAR Modell 191) mechanisch moduliert werden. Der Aufbau von der Lampe bis zum Chopper ist auf einen Wagen montiert, der vor den Magneten gestellt wird. Der rotierende Sektor befindet sich dann direkt vor dem Joch des Magneten. Da es vom Sektor bis zur Probe noch etwa 455 mm sind, wird das modulierte Licht mit der Linse L2 wieder parallel gerichtet, mit L3 im Brennpunkt von L4 gesammelt und von dieser Frontlinse schließlich parallel auf die Küvette Kv im Resonator R gestrahlt. Diese Anordnung wurde gewählt, um eine möglichst homogene Bestrahlung der Proben zu erreichen. Weiter wurde die serienmäßige Frontplatte des Resonators, die eine Bestrahlung nur durch ein Gitter gestattet, ersetzt durch eine Messingplatte von 16 mm Stärke mit einer Bohrung von 9 mm Durchmesser (vgl. dazu auch die Abb. 6). Diese Anordnung eines offenen Resonators wurde von E. J. Hamilton Jr., D. E. Wood und G. S. Hammond (45) vorgeschlagen, um das Photolyselicht ohne Verluste durch ein Gitter auf die Probe zu strahlen. Tatsächlich kann nur eine minimale Abnahme des ESR-Signals als Folge dieser Modifikation beobachtet werden, so daß es nicht nötig ist, die Öffnung mit einem Metallbügel abzuschließen, wie es von anderen Autoren (81) empfohlen worden ist. Andererseits wurden auch die von G. S. Hammond et al. beschriebenen Störungen durch den vom rotierenden Sektor erzeugten Luftstrom nicht beobachtet. Dies ist vielleicht darauf zurückzuführen, daß die Linse L4 direkt vor der Frontplatte des Resonators steht und dessen Öffnung praktisch abschließt. Die Linsen L1 bis L4 wurden von der Firma Spindler & Hoyer, Göttingen aus Suprasil B angefertigt. Ihre optischen Daten sind aus der Abb. 8 zu entnehmen. L2 und L4 sind in Aluminiumfassungen eingebaut und in Lichtrichtung verschiebbar auf eine optische Bank aus Aluminium montiert, die am Magnetjoch befestigt ist. Für die Linse L1 und das Wasserfilter WF wurden Fassungen angefertigt, die mit den optischen Komponenten der Firma Oriel verschraubt werden können.

Da sich die serienmäßigen Sektorenscheiben mit einem Hell-Dunkel-Verhältnis des modulierten Lichtes von 1:1 bei den meisten kinetischen Untersuchungen als ungeeignet erwiesen, wurden im

Institut für Physikalische Chemie neue Scheiben mit längeren Dunkelperioden angefertigt, die Hell-Dunkel-Verhältnisse von 1:2 bis 1:4 ermöglichen. Weiter war der rotierende Sektor bei seiner niedrigsten Frequenz von 2.5 Umdrehungen/Sekunde für einige Reaktionen zu schnell. Er wurde dann durch einen Photoverschluß (Prontor Press O-14) ersetzt, der über einen Handauslöser betätigt wird. Die Verschlußsegmente werden vom Photolyselicht oxidiert und müssen häufig erneuert werden.

Für Vorversuche und für die Aufnahme von ESR-Spektren wurde die Gleichstromlampe meist durch eine wassergekühlte Quecksilberlampe (Philips SP 500 W) ersetzt. Diese wurde an der Stelle in den optischen Strahlengang eingebaut, die in der Abb. 8 der rotierende Sektor einnimmt. Wurden solche Untersuchungen im Einzelresonator mit geschlitzter Frontplatte vorgenommen, fällt auch die Linse L4 fort, und L3 befindet sich vor dem Resonator und fokussiert das Licht direkt auf die Küvette. Dieser optische Aufbau wurde von T. Rakowsky (82) eingerichtet.

#### C.4. Die Aufnahme von ESR-Spektren

Zur Auswertung der Hyperfeinstruktur und auch für die Integration wurden die Spektren während ihrer Registrierung digitalisiert und in den Kernspeicher eines Mittelwertrechners (Nicolet 1074) eingelesen. Der Rechner ist mit den Einschüben SD-71B und SW-71B ausgerüstet; zur Anzeige des Speicherinhalts dient ein Oszillograph (Tektronix D 10 mit zwei Einschüben 5A 24N). Es können 4096 Meßpunkte mit einer maximalen Auflösung von 12 bit gespeichert werden. Die Abb. 9 zeigt die Ankopplung des Rechners an das Spektrometer Varian E9. Der 100 kHz-Receiver empfängt von der Mikrowellenbrücke Mwb das modulierte ESR-Signal. Mit dem Schalter S2 können wahlweise die Resonatoren I oder II moduliert werden, um nacheinander Spektrum und Rubinstandard aufzuzeichnen. Das demodulierte Signal gelangt zum Schreiber E 8C A und zum AD-Wandler des Mittelwertrechners. Das Spektrometer ist neben der üblichen Magnetfeldregelung mit einer Hallsonde (Fieldial) noch mit einem Field-Frequency-Lock (FF-Lock) ausgerüstet, der das Magnetfeld in Abhängigkeit von der Mikrowellenfrequenz regelt. Dazu befindet sich im Magneten

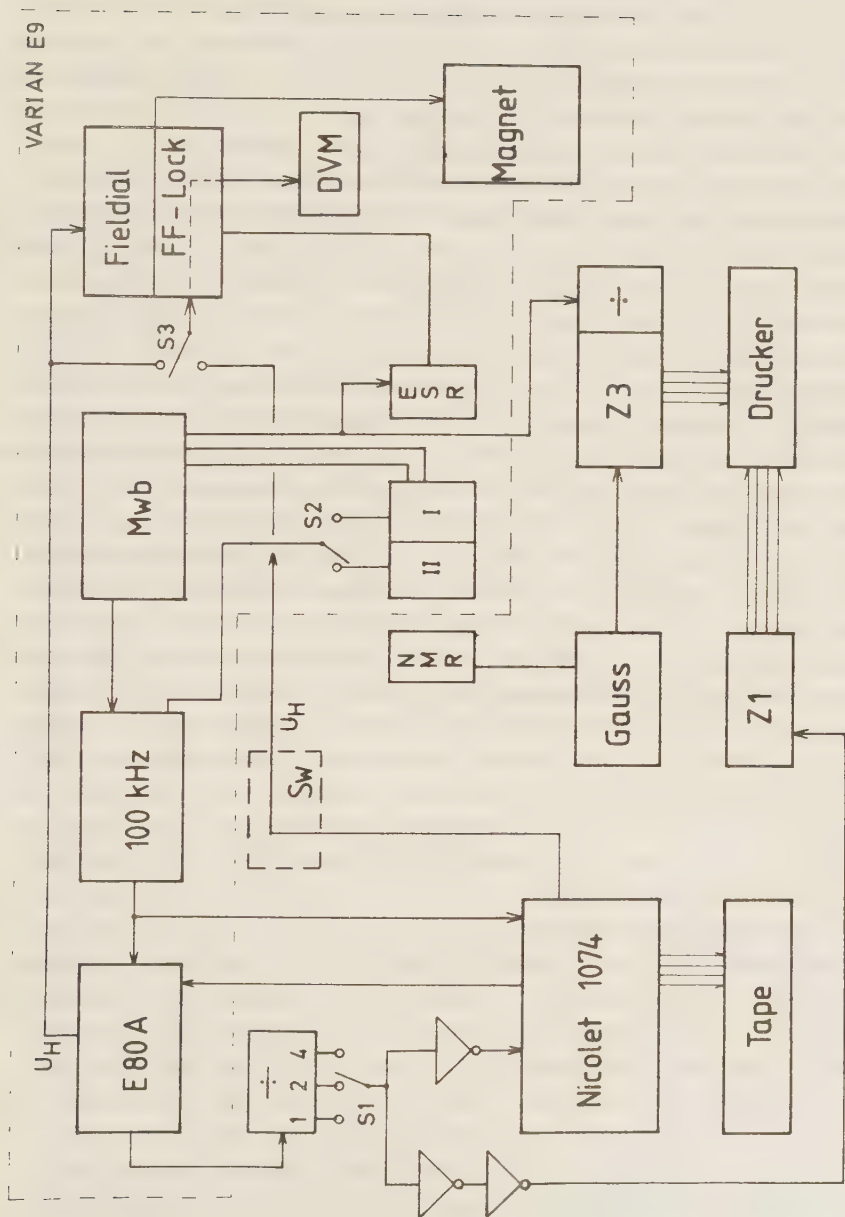


Abb.9 Schaltung der Meßapparatur für die Registrierung der ESR-Spektren

eine DPPH-Sonde (ESR), deren Resonanzsignal als Bezugspunkt verwendet wird. In beiden Betriebsarten (Fieldial/FF-Lock) wird das Magnetfeld  $H$  gesteuert mit einer Spannung  $U_H$ , die von Folgepotentiometern des Schreibers E 80 A geliefert wird. Registriert man die Spektren auf einem externen Schreiber oder mit dem Rechner, ist daher keine Gewähr mehr dafür gegeben, daß sich für das externe Gerät ein linearer Feldvorschub ergibt. Dieser ist nur dann garantiert, wenn der Rechner den Feldvorschub selbst übernimmt. Dies ist leicht zu realisieren, da das Gerät einen DA-Wandler besitzt, der den jeweiligen Stand des internen Adressenzählers in eine Spannung umsetzt, so daß am Ausgang ein treppenförmiger Sägezahn  $S_w$  zur Verfügung steht. Diese Spannung kann über den Schalter  $S_3$  an den Feldsteuereingang des FF-Lock gelegt werden; das Magnetfeld ist damit an den Adressenvorschub des Rechners gekoppelt. Zur Anpassung des Sägezahns an das Spektrometer ist eine kleine Schaltung nötig, die im Anhang beschrieben ist. Die das Magnetfeld bestimmende Steuerspannung  $U_H$  wird mit einem Digitalvoltmeter DVM (Analogic 2538) angezeigt, was das Einstellen und Finden von Feldstärken nach dem Umschalten von  $S_3$  erheblich erleichtert. Bei der Feldregelung mit Hilfe der Hallsonde wurde keine Einrichtung zur externen Steuerung vorgesehen. Hier wird die Steuerspannung immer vom Schreiber geliefert. Grundsätzlich wurden alle Spektren mit dem FF-Lock registriert. Da diese Methode der Feldregelung aber nur einen Bereich von etwa 100 Gauss erlaubt, mußte bei breiteren Spektren mit der Fieldial-Regelung gearbeitet werden. Dies betrifft in erster Linie die Aufnahmen des  $Mn^{2+}$ -Standards.

Der Vorschub des Mittelwertrechners kann mit der internen Zeitbasis erfolgen. Da es aber für die Eichung nötig ist, den Kanal- bzw. Feldvorschub zu unterbrechen, wurde eine externe Ansteuerung des Vorschubs vorgesehen. Die dazu nötigen Impulse werden dem Schreiber E 80 A entnommen; sie schalten dort den Schrittmotor weiter. Der Schreiber liefert für einen Durchlauf etwa  $10^4$  Impulse. Zur Anpassung an die 4096 Kanäle des Rechners wird ein Frequenzteiler bestehend aus zwei Flip-Flops (SN 7473) zwischengeschaltet. Mit dem Schalter  $S_1$  kann nach Bedarf jeder, jeder zweite oder nur jeder vierte Impuls für

den Adressenvorschub des Nicolet 1074 ausgenutzt werden. Die Impulse werden außerdem dem Zähler Z1 (Eigenbau in TTL-Technik) zugeführt, der daher den aktuellen Adressenstand des Rechners anzeigt. Die in der Abb. 9 eingezeichneten Inverter (SN 7404) dienen zur Entkopplung und zur Anpassung an die erforderliche Polarität.

Für eine Eichung des magnetischen Feldvorschubs müssen für mindestens zwei Meßpunkte die Mikrowellenfrequenz und die Magnetfeldstärke bestimmt werden. Dazu wird mit einem Gaussmeter (AEG) die Protonenresonanzfrequenz einer NMR-Sonde bestimmt und mit dem Zähler Z3 (HP 5345 A) angezeigt. Mit dem gleichen Zähler, einem Interface (HP 10590 A) und einem Vorteiler (HP 5255 A) kann alternativ auch die Mikrowellenfrequenz gemessen werden. Beide Werte werden nacheinander mit einem Drucker (HP 5050 A) ausgegeben, der über einen Seriell-Parallel-Umsetzer (HP 59301 A) mit dem Zähler verbunden ist. In der zweiten Spalte des Druckers wird gleichzeitig der Inhalt des Zählers Z1 ausgedruckt, so daß sich unmittelbar eine Zuordnung von Vorschubadresse, Magnetfeld und Mikrowellenfrequenz ergibt. Die im Rechner gespeicherten Spektren können mit dem Schreiber E 80 A aufgezeichnet werden. Für eine weitere Auswertung mit Datenverarbeitungsanlagen werden sie auf Lochstreifen (Tape) gespeichert. Dazu ist eine Stanze (Tally 420) über den Koppler (Nicolet 292) mit dem Rechner verbunden.

#### C.4.1. Die Integration von ESR-Spektren

Die im Rechner (Nicolet 1074) gespeicherten Spektren können mit diesem integriert werden. Dabei werden die Kanäle aufsummiert, gleichzeitig wird durch eine Konstante  $s^{-1}$  dividiert, da sonst der Rechenbereich überschritten wird. Ist  $X_i$  der Inhalt des i-ten Speichers vor der Integration, so ergibt sich der neue Speicherinhalt nach Ausführung der Rechenoperation zu

$$X'_i = s \sum_0^i X_i$$

Es ist zu beachten, daß der Rechner nur mit ganzen Zahlen rech-

net. Vor der ersten Integration muß das Spektrum durch Addition von Konstanten so verschoben werden, daß seine Nulllinie mit dem echten Null des Rechners zusammenfällt. Dies wurde jeweils so lange ausprobiert, bis das erste Integral, das Absorptionsspektrum ein gutes Bild ergab, d. h. vor allem, daß keine Nullliniendrift auftrat. Da der Rechner ein Programm zur versuchsweisen Integration besitzt, ist eine solche schrittweise Annäherung an die optimale Basislinie leicht durchzuführen. Zur Dokumentation können die ersten und zweiten Integrale mit dem Schreiber E 80 A ausgezeichnet werden. Für die Auswertung genügt die digitale Ausgabe des Wertes für das zweite Integral über den Oszillographen unter Berücksichtigung der beiden Integrationskonstanten  $s_1$  und  $s_2$ .

#### C.4.2. Die Eichung der Feldachse

Bei der Spektrenregistrierung mit Hilfe des Nicolet 1074 kann unter der Annahme eines völlig linearen Feldvorschubs für die magnetische Feldstärke  $H_i$  des i-ten Kanals folgende Geradengleichung aufgestellt werden:

$$H_i = H_0 + i \Delta H$$

Die Konstanten  $H_0$  und  $\Delta H$  lassen sich bestimmen, wenn für mindestens zwei Kanäle  $i$  die Feldstärke  $H_i$  bestimmt wird. Wegen der subjektiven Fehler beim Abgleich des Gaussmeters kann die Genauigkeit gesteigert werden, wenn durch mehrere Eichpunkte eine Ausgleichsgerade berechnet wird. Dies Verfahren ist in beiden Betriebsarten (Fieldial/Lock) gleich; bei Spektren, die mit der FF-Lock-Regelung aufgenommen werden, sind jedoch die gemessenen Feldstärken zu korrigieren. Die Regelung auf den Bezugspunkt der ESR-Resonanz einer DPPH-Probe ermöglicht zwar auch bei Schwankungen der Mikrowellenfrequenz einen linearen Vorschub des relativen Magnetfeldes. Gemessen wird mit dem Gaussmeter jedoch die absolute Feldstärke, deren Änderung dann notwendig nicht linear ist.

Wird dem FF-Lock eine Regelspannung  $U_H$  vorgegeben, so stellt er ein Magnetfeld  $H$  ein, das um den konstanten Betrag  $H'$  von

der Resonanzstelle  $H_{\text{DPPH}}$  des Bezugspunktes entfernt ist:

$$H = H_{\text{DPPH}} + H'$$

Da entsprechend der Resonanzbedingung  $h\nu = g\beta H$  die Resonanzstelle der DPPH-Probe eine Funktion der Mikrowellenfrequenz  $\nu$  ist, wird auch das Feld  $H$  eine Funktion der Frequenz  $\nu$ . Man erhält

$$H(\nu) = \frac{h\nu}{g_{\text{DPPH}}\beta} + H'$$

Es ist daher nötig, eine Normfrequenz  $\nu_0$  zu wählen und alle gemessenen Feldstärken  $H(\nu)$  auf diese Frequenz umzurechnen:

$$H(\nu_0) = \frac{h\nu_0}{g_{\text{DPPH}}\beta} + H'$$

Durch Subtraktion beider Gleichungen erhält man die gesuchte Korrekturbeziehung:

$$H(\nu_0) = H(\nu) - \frac{h}{g_{\text{DPPH}}\beta} (\nu - \nu_0)$$

Zwischen der Feldstärke  $H$  und der gemessenen Protonenresonanzfrequenz  $f$  [Hz] besteht die Beziehung

$$H = 2.34874 \cdot 10^{-4} f \quad [\text{Gauss}]$$

Führt man weiter für die Konstanten folgende Werte ein

$$g_{\text{DPPH}} = 2.0037$$

$$h = 6.62518 \cdot 10^{-27} \quad [\text{erg sec}]$$

$$\beta = 9.2731 \cdot 10^{-21} \quad [\text{erg Gauss}^{-1}]$$

so erhält man für die nötige Feldkorrektur die folgende numerische Beziehung:

$$H(\nu_0) = 234.874 \cdot f(\nu) - 356.5661 \cdot (\nu - \nu_0) \quad [\text{Gauss}]$$

mit  $f$  [MHz] und  $\nu, \nu_0$  [GHz].

Die so korrigierten Feldwerte der Eichpunkte sind also vom Wert des  $g$ -Faktors der DPPH-Probe abhängig. Diese Abhängigkeit

ist jedoch sehr gering, da sie nur in dem additiven Korrekturglied auftritt, das bei den üblichen Schwankungen der Mikrowellenfrequenz ( $\nu - \nu_0$ ) klein ist. Um wenigstens für einen Fall einen Eindruck von der Größe der Korrekturen und von der erreichbaren Linearität des Feldvorschubs zu geben, ist im nächsten Abschnitt eine solche Eichung der Feldachse ausführlich dokumentiert.

#### C.4.3. Die Sondenkorrektur für den Doppelresonator

Da die NMR-Sonde des Gaussmeters das Magnetfeld nicht am Ort der Probe messen kann, muß für die Bestimmung von g-Faktoren die Felddifferenz zwischen Sonde und Probe ermittelt werden. Dies ist möglich durch die Vermessung eines Spektrums mit bekanntem g-Faktor. Als Bezugsradikal wurde das 1-H-Pyridinylradikal gewählt. Nach Angaben von R. Livingston und H. Zeldes (10) beträgt sein g-Faktor in einer Lösung von 9.4 Vol% Pyridin und 6.5 Vol% Aceton in Propanol (-2) bei 34 °C  $g = 2.00290$ . In der folgenden Übersicht sind die bei der Aufnahme des Spektrums gemachten Eichmessungen der Mikrowellenfrequenz  $\nu$  und der Protonenresonanzfrequenz  $f$  zusammengefaßt. Die Tabelle enthält auch die unkorrigierten  $H(\nu)$  und korrigierten  $H(\nu_0)$  Feldstärken (vgl. Abschnitt C.4.2.), sowie in der letzten Spalte die aus der Eichgerade berechneten Feldstärken  $H_E$ .

| $\nu$ [GHz] | $f$ [MHz] | $H(\nu)$ [G] | $H(\nu_0)$ [G] | $H_E$ [G] | Kanal |
|-------------|-----------|--------------|----------------|-----------|-------|
| 9.2744425   | 14.01017  | 3290.624     | 3290.624       | 3290.623  | 289   |
| 9.2744204   | 14.02786  | 3294.779     | 3294.787       | 3294.777  | 685   |
| 9.2743940   | 14.05253  | 3300.573     | 3300.591       | 3300.567  | 1237  |
| 9.2743733   | 14.08503  | 3308.207     | 3308.232       | 3308.288  | 1973  |
| 9.2743549   | 14.11026  | 3314.133     | 3314.162       | 3314.162  | 2533  |
| 9.2743488   | 14.13476  | 3319.887     | 3319.921       | 3319.879  | 3078  |
| 9.2743445   | 14.15991  | 3325.794     | 3325.829       | 3325.827  | 3645  |

Normfrequenz  $\nu_0 = 9.2744425$  [GHz]

Die Eichgerade berechnet sich aus den Meßwerten zu

$$H_i = (3287.591 \pm 0.024) + i \cdot (10.49 \pm 0.01) \cdot 10^{-3} \text{ [Gauss]}$$

Die Güte dieser Eichgerade entspricht der anderer Messungen; sie wurde hier als ein typisches Beispiel ausgewählt. Die Sondenkorrektur  $H_S$  ergibt sich aus dieser Messung auf der Basis des oben angegebenen g-Faktors zu  $H_S = -0.122$  [Gauss]. Die mit dem Gaussmeter gemessene Feldstärke muß also um diesen Betrag verringert werden, um die magnetische Feldstärke am Ort der Küvette zu berechnen.

#### C.5. Die Meßanordnung für die zeitaufgelösten Messungen

Da bei den kinetischen Messungen die Resonanzbedingung ständig erfüllt sein muß, um im Maximum einer Linie zu bleiben, wird bei diesen Untersuchungen das Magnetfeld immer mit dem FF-Lock geregelt. Die Abb. 10 zeigt die Gesamtschaltung der Apparatur. Vom Spektrometer Varian E9 sind nur die Schnittstellen zu den angeschlossenen Geräten eingezeichnet. Benutzt wird ausschließlich die 100 kHz-Modulationseinheit, deren beide Ausgänge wahlweise mit dem Schalter S1 auf den Signaleingang des Mittelwertrechners (Nicolet 1074) gegeben werden können. Der mit  $\tau$  bezeichnete Ausgang ist der normale Ausgang des Spektrometers mit der schaltbaren Zeitkonstante  $\tau$ , bei dem zweiten handelt es sich um den "minimum filtered output". Das Verhältnis der Ausgangsspannungen wird vom Hersteller mit 10 angegeben; genaue Messungen ergaben einen Faktor von 10.65. Benutzt wurde in der Regel der schnelle Ausgang in Verbindung mit einem Tiefpassfilter im AD-Wandler des Rechners. Nur bei den langsamsten untersuchten Reaktionen wurden wegen der niedrigeren Eckfrequenzen die Zeitkonstanten des Spektrometers zur Verringerung des hochfrequenten Rauschens benutzt.

Der Kanalvorschub des Mittelwertrechners wird durch die interne Quarzzeitbasis gesteuert. Seine Triggerung erfolgt mit dem Referenzsignal des rotierenden Sektors RS (PAR Modell 191) oder bei Benutzung des Photoverschlusses mit dessen Blitzsynchrokontakt. Um eine optimale Synchronisation von Lichtimpulsen und Messung zu erzielen, wird das Triggersignal durch eine Verzögerungseinheit Vzg geleitet. Diese besteht aus einem Sägezahn-generator (Tektronix 162), einem Pulsgenerator (161) und einer Versorgungseinheit (160 A). Da die Ausgangsamplitude des

VARIAN E9

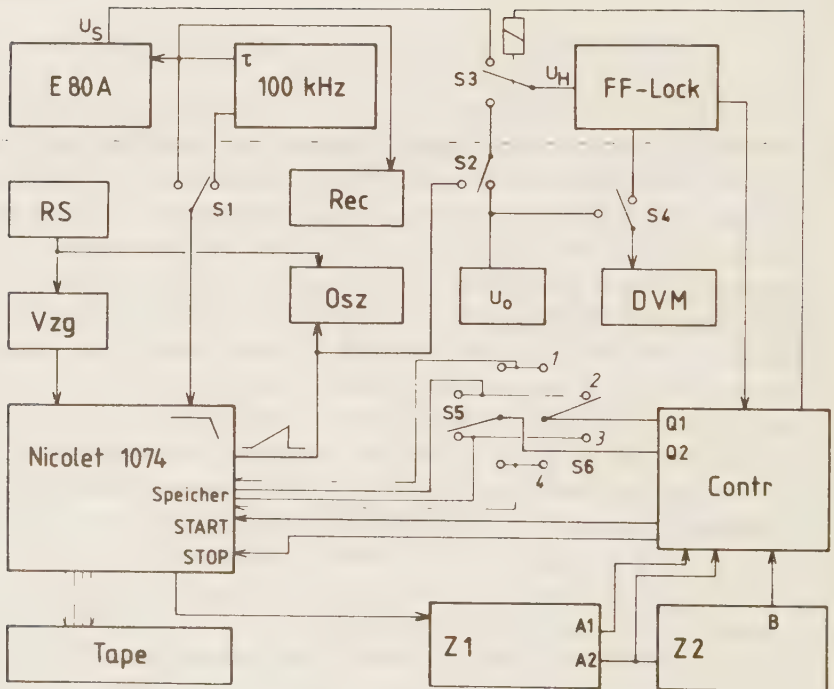


Abb. 10 Schaltung der Meßapparatur für die zeitaufgelösten Messungen (Erläuterungen siehe Text)

rotierenden Sektors zu gering ist, muß der Sägezahn-generator über einen Transistor angesteuert werden. Die Einstellung der Verzögerung wird erleichtert durch einen Oszillographen Osz (Gould Advance OS 250), der das Referenzsignal des rotierenden Sektors und den Sägezahn des Mittelwertrechners übereinander abbildet. Der Schirm zeigt also die Phasenbeziehung zwischen Lichtmodulation und Messung durch den Mittelwertrechner.

Da das registrierte ESR-Signal einen unbekannten Gleichspannungsanteil enthält, kann man nicht davon ausgehen, daß die Nulllinie des Signals bei einer Spannung von null Volt liegt. Die Basislinie muß experimentell bestimmt werden. Dies ist nach zwei verschiedenen Methoden möglich: entweder bei Abwesenheit des Radikals an der gleichen Stelle des Magnetfeldes, an der das Signal des Radikals erscheint, oder bei Anwesenheit des Radikals bei einem Magnetfeld, bei dem kein ESR-Signal vorhanden ist. Dieses zweite Verfahren ist unbedingt vorzuziehen, wenn man sich nicht zu weit von der Meßlinie entfernen muß, um eine Nullstelle im Spektrum zu finden. Dazu ist es nötig, nach dem wiederholten Einlesen des Signals in einen Speicherteil eine gleich große Anzahl von Messungen des Signals "Null" in einen anderen Teil des Speichers zu addieren, um anschließend die Differenz beider Speicherinhalte zu bilden. Bei dieser Methode wird nur das Magnetfeld verändert, während alle anderen Parameter (Temperatur, Bestrahlung) bei der Messung von Signal und Nulllinie konstant bleiben.

Um bei langen Meßzeiten eine zeitabhängige Nullliniendrift zu kompensieren, wurde eine Kontrolleinheit Contr entwickelt, die es gestattet, alternierend Signal und Nulllinie zu messen. Die Kontrolleinheit, deren Schaltung im Anhang beschrieben wird, ist wie die Vorwahlzähler Z1 und Z2 aus TTL-Bausteinen aufgebaut. Das Flußdiagramm der Abb. 11 erläutert den Ablauf der Registrierung von Signal-Zeit-Kurven. Die Start-Taste sorgt für definierte Anfangsbedingungen und leitet nach einer Pause einen Meßzyklus ein. Der Zähler Z1 zählt die Messungen des Mittelwertrechners. Sobald die vorgewählten Werte A1 und A2 (wobei  $A2 = 2 A1$ ) erreicht sind, werden Steuersignale an die Kontrolleinheit gegeben. Der zweite Zähler Z2 registriert, wie oft der Zähler Z1 den Wert A2 erreicht, und er gibt ein Signal

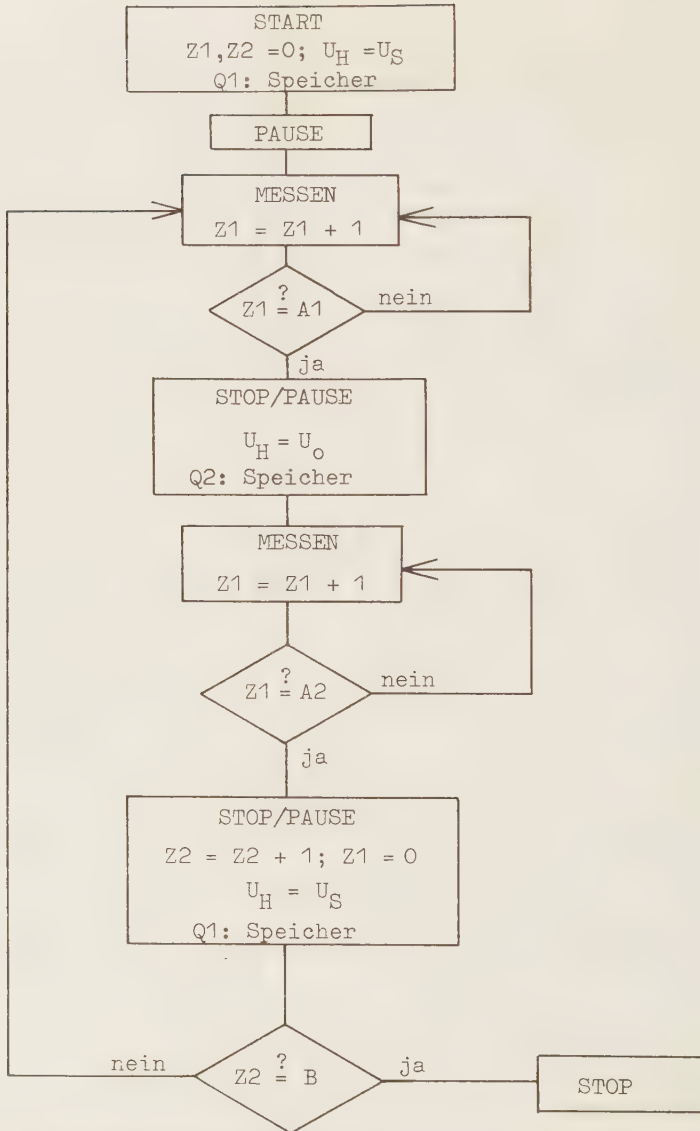


Abb.11 Flußdiagramm der automatischen Registrierung von Signal-Zeit-Kurven

Der Befehl MESSEN wird nur bei einwandfrei arbeitender Feldregelung erteilt. Eine Störung der Regelung löst die Befehlsfolge STOP/PAUSE/MESSEN aus.

an die Kontrolleinheit, sobald er den vorgewählten Wert B erreicht. In Abhängigkeit von der Stellung dieser Zähler steuert die Kontrolleinheit die Funktionen START und STOP des Mittelwertrechners, wählt dessen Speicherplätze und über den Schalter S<sub>3</sub> (Relais im FF-Lock) das Magnetfeld. Die Feldsteuerspannung  $U_H$  kommt entweder vom Schreiber-E 80 A ( $U_S$ ), dessen Feder auf einer Signalspitze steht, oder von einer Spannungsquelle  $U_0$  (Zenerdiode mit Spannungsfolger), die so eingestellt wird mit Hilfe des Voltmeters DVM (Analogic 2538), daß beim zugehörigen Magnetfeld kein ESR-Signal vorhanden ist. In der gezeichneten Stellung von S<sub>4</sub> kann mit dem Voltmeter das Umschalten der Steuerspannung  $U_H$  verfolgt werden.

Die Kontrolleinheit sorgt weiter dafür, daß die Messungen von Signal und Nulllinie in verschiedene Speicherplätze gelesen werden. Dazu wird synchron zum Umschalten von S<sub>3</sub> zwischen den beiden Ausgängen Q1 und Q2 umgeschaltet, die über die Schalter S<sub>5</sub> und S<sub>6</sub> jeweils einen Speicherplatz aus den vier vorhandenen auswählen. Die Apparatur gestattet es, nach jeder Messung zwischen Signal und Nulllinie umzuschalten. Dies ist jedoch sehr ungünstig, da die Änderung des Magnetfeldes einige Sekunden erfordert, so daß sich sehr lange Meßzeiten ergeben würden. Es wurden daher jeweils so viele Messungen nacheinander eingelesen, daß bei der gesamten Aufnahme einer Konzentrations-Zeit-Kurve insgesamt etwa zehn- bis zwanzigmal zwischen den beiden Magnetfeldern gewechselt werden muß. Für die Dauer der Umschaltung ist eine variable Wartezeit wirksam, um dem FF-Lock das Einregeln des neuen Feldes zu ermöglichen. Außerdem prüft die Kontrolleinheit ständig, ob die Feldregelung arbeitet. Sobald eine Störung auftritt, wird die Messung unterbrochen und bei kurzen Störungen nach der Wartepause erneut gestartet. Um bei diesen automatisch ablaufenden Experimenten eine nachträgliche Kontrolle zu haben, wird das ESR-Signal des Ausgangs  $\tau$  gleichzeitig mit einem Streifenblattschreiber Rec (HP 7101 BM mit einem Einschub HP 17500 A) registriert. Der Schrieb zeigt das Umschalten zwischen Nulllinie und dem mit der Zeitkonstante  $\tau$  gemittelten stationären ESR-Signal. Man erkennt sofort, ob während der gesamten Meßzeit die Signalamplitude gleich geblieben ist.

Um zwischen den kinetischen Messungen den Rubinstandard mit dem Mittelwertrechner aufnehmen zu können, wird mit dem Schalter S2 die Sägezahnspannung des Rechners an den Steuereingang des FF-Lock gelegt. Der Adressenvorschub kann intern erfolgen, damit die Position des Schreibers E 80 A und damit die Spannung  $U_g$  unverändert bleiben. Der (ptp)-Wert des Rubins wird in digitaler Form vom Bildschirm abgelesen. Die mit der gemessenen Nulllinie korrigierten Konzentrations-Zeit-Kurven werden zur weiteren Auswertung auf Lochstreifen ausgegeben.

#### C.6. Die Auswertung der Konzentrations-Zeit-Kurven

Zur Auswertung der kinetischen Messungen wurde ein Tischrechner (Wang 700 C) benutzt. Für die Abreaktion der Radikale in der Dunkelperiode nach erster oder zweiter Ordnung wird eine Linearisierung vorgenommen und eine Ausgleichsgerade berechnet. Das dafür entwickelte Programm besteht aus folgenden Blöcken:

1. Eingabe des Lochstreifens mit dem Leser (Wang 733) in den Zusatzspeicher (Wang 708-1). Bestimmung des Maximums, Normierung der Ordinate und Zeichnen eines Achsenkreuzes mit dem Plotter (Wang 702).
2. Ausplotten der gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurve in das Achsenkreuz. Die Abszisse besteht aus den Kanälen des Mittelwertrechners.
3. Eingabe des zeitlichen Nullpunktes  $t = 0$  (Kanalnummer) der Dunkelreaktion. Der Punkt kann an beliebiger Stelle innerhalb der Dunkelperiode liegen. Die zugehörige Anfangskonzentration  $c_0$  wird in relativen Einheiten ausgedruckt.
4. Berechnung und Zeichnung von  $\ln(c/c_0)$  (1. Ordnung) oder von  $c_0/c$  (2. Ordnung) für alle  $c$  ( $t \geq 0$ ).
5. Berechnung und Zeichnung einer Ausgleichsgerade für die linearisierten Meßpunkte. Die Punkte gehen in die Ausgleichsrechnung mit einem statischen Gewicht  $g_i = (c_i/c_0)^n$  ein, wobei  $n = 0, 1, 2, 3$  gewählt werden kann. Bestimmung des mittleren Fehlers von Steigung und Achsenabschnitt.
6. Eingabe der Meßzeit für einen Kanal und Berechnung von  $k_1$  und  $t_{1/2}$  bei Reaktionen erster Ordnung oder von  $2 k_2 c_0$  für Reaktionen nach zweiter Ordnung.

## C.7. Verwendete Substanzen und Herstellung der Lösungen

Die für die Untersuchungen dieser Arbeit verwendeten Substanzen und Lösungsmittel wurden von folgenden Firmen bezogen. Soweit vorhanden sind die Reinheitsangaben der Hersteller mit aufgeführt.

### BASF (§)

Imidazol, 1-Methylimidazol, 2-Methylimidazol, 4(5)-Methylimidazol, 2-Isopropylimidazol, 2-Phenylimidazol, 2-Äthylimidazol

### Ega, Aldrich

4-Acetylpyridin (98%)

Diacetyl (99.5%)

L(+)-Weinsäure (99%)

Pentafluoropyridin (99%)

2-Fluoropyridin (98%)

### Merck

Imidazol p.a. (mind. 99%)

Pyridin p.a. (mind. 99.5%)

Aceton p.a. (mind. 99.5%)

Propanol(-2) p.a. (mind. 99.7%, maximal 0.01% Aceton)

Methanol p.a. (mind. 99.5%)

Dioxan p.a. (mind. 99.5%)

HCl p.a. (mind. 37% in Wasser)

HClO<sub>4</sub> p.a. (mind. 70% in Wasser)

alle übrigen Säuren und Laugen in ebenfalls analysenreiner Qualität

Perhydrol p.a. (etwa 30% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> in Wasser)

### Merck-Schuchardt

Pyridin-4-carbonsäure (98%)

Pyridin-4-carbonitril (98%)

### Riedel - de Haen

MnSO<sub>4</sub>·H<sub>2</sub>O p.a.

---

(§) Bei den Imidazolderivaten handelt es sich um eine Spende der BASF, Ludwigshafen, für die an dieser Stelle gedankt sei.

Serva

Coffein p.a.

Sigma

Xanthin

Theobromin

Theophyllin

Die angegebenen Verbindungen wurden ohne weitere Reinigung verwendet. Die in der Arbeit genannten Zusammensetzungen der Lösungen in Volumenprozenten berücksichtigen nicht die Mischungseffekte. Bei der Herstellung der verschiedenen Lösungen wurde jeweils mit der Alkoholkomponente, also in den meisten Fällen mit Propanol(-2) bis zum Endvolumen aufgefüllt.

Vor den Messungen wurden alle Lösungen mindestens 30 Minuten im Vorratsgefäß mit Stickstoff gespült, um Sauerstoff zu vertreiben. Auch während der häufig langwierigen Messungen wurde ein leichter Stickstoffstrom durch die Vorratslösung geleitet. Dieser war in einer Waschflasche zuvor mit den leichtflüchtigen Komponenten der Meßlösung gesättigt worden, um die Veränderungen der Lösungszusammensetzung gering zu halten.

C.8. Allgemeine Hinweise zur Durchführung der Messungen

Für die Ermittlung der Terminationsgeschwindigkeitskonstanten sind neben den kinetischen Untersuchungen die Bestimmungen der Radikalkonzentrationen nötig. Durch die Verwendung eines Sekundärstandards (Rubin) wird es möglich, diese Messungen unabhängig voneinander zu verschiedenen Zeiten durchzuführen. Um die Zahl der Fehlerquellen klein zu halten, wurde darauf geachtet, daß die Bedingungen bei beiden Arten von Messungen gleich sind. Durch die mechanische Lichtmodulation ist dies für die Photolysestärke automatisch gegeben. Ferner wurden Temperatur, Strömungsgeschwindigkeit, Mikrowellenleistung und Modulationshub konstant gehalten. Außerdem wurden die zeitaufgelösten Messungen und die Integration der stationären Signale wenn eben möglich an den gleichen Linien der Spektren durchgeführt. Dies bedeutet zwar, daß die kinetischen Untersuchungen

nicht immer an den größten Linien vorgenommen werden können und daher nicht das bestmögliche Signal-Rausch-Verhältnis ergeben. Es werden so jedoch zusätzliche Umrechnungen zwischen verschiedenen Linienintensitäten und die damit verbundenen Fehler vermieden.

Bei den Messungen wurde sorgfältig darauf geachtet, daß keine Sättigung durch eine zu große Mikrowellenleistung auftritt. Meist wurde leicht übermoduliert, ohne jedoch bereits eine Verringerung der Signalamplitude zu bewirken. Um mit dem Rubinstandard wirklich alle zeitlichen Empfindlichkeitsänderungen der Apparatur zu erfassen, wurde dessen Signal häufig vermessen. Dabei wurde auf die bequemere parallele Benutzung der 10 kHz-Modulation für die Aufnahme des Rubinsignals verzichtet. Um Meß- und Referenzsignal elektronisch völlig gleich zu behandeln, wurde das Rubinsignal außerdem nicht analog aufgezeichnet, sondern ebenfalls mit dem Rechner digitalisiert. Die zeitaufgelösten Messungen unterscheiden sich für die verschiedenen untersuchten Radikale nur durch die Anpassung von Sektorscheibe und -frequenz bzw. Photoverschluß, Eckfrequenz des Tiefpassfilters und Zahl der aufsummierten Signale an die Kinetik des jeweiligen Radikals. Bei den Integrationen der stationären Spektren traten dagegen bei den einzelnen Radikalen unterschiedliche Schwierigkeiten auf, die ein von Radikal zu Radikal verschiedenes Vorgehen erforderten und deshalb bei der Beschreibung der Einzelergebnisse näher erläutert werden sollen.

In die quantitative Auswertung der Messungen gehen eine Reihe von apparativen Parametern (Verstärkung und Modulationsamplitude des Spektrometers, Eingangsempfindlichkeit der Registriergeräte, Ablenkgeschwindigkeit des Mittelwertrechners usw.) ein. Die Abweichungen dieser Größen von den nominellen Werten wurden überprüft. Sie liegen in allen Fällen unter 1% und liefern daher selbst in möglichen Kombinationen einen zu vernachlässigenden Beitrag zu den Fehlern der Meßwerte.

### C.9. Untersuchungen zur zeitlichen Auflösung

Für eine Beurteilung der Messungen sollte die zeitliche Auflö-

sung bekannt sein, die mit der gesamten Apparatur zu erreichen ist. Auf dem Weg von der Erzeugung der Radikale bis zur Speicherung des zeitaufgelösten ESR-Signals im Rechner sind die folgenden Punkte als mögliche Grenzen der erreichbaren Auflösung zu betrachten:

- a) Die Anstiegszeit der Lichtimpulse, die keine ideale Sprungfunktion darstellen.
- b) Die Bandbreite des Lockin-Verstärkers des Varian-Spektrometers, bzw. die Anstiegszeit, mit der eine ideale Sprungfunktion verarbeitet wird.
- c) Die Geschwindigkeit, mit der das Ausgangssignal mit dem Mittelwertrechner digitalisiert werden kann.

Zu a) und b) wurden Messungen durchgeführt, die im folgenden Abschnitt beschrieben sind. Punkt c) ergibt sich aus der maximalen Wandlergeschwindigkeit von  $10 \mu\text{sec/Kanal}$ . Es sei noch darauf hingewiesen, daß Voraussetzung für eine gute Auflösung auch ein sehr stabiles Triggersignal ist, da nur die Addition von völlig synchronen Einzelmessungen eine gut aufgelöste Summe ergeben kann. Trotz der Verwendung mehrerer Impuls- und Sägezahngeneratoren zur Verzögerung des Triggersignales wurden jedoch keine Schwierigkeiten beobachtet.

#### C.9.1. Der Halbschattenfehler

Die bei mechanischer Unterbrechung eines Lichtstrahles mit einem rotierenden Sektor erhaltenen Lichtimpulse haben niemals eine ideale rechteckige Form, sondern ein trapezförmiges Aussehen. Während einer Zeit  $\Delta t$  wird nur ein Teil des Lichtes hindurchgelassen, so daß ein sogenannter Halbschatten entsteht. Die Anstiegszeit  $\Delta t$  ergibt sich für einen rotierenden Sektor mit dem Radius  $r$  bei  $U$  Umdrehungen in der Sekunde zu

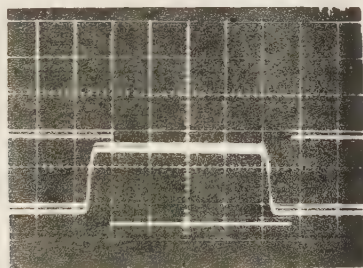
$$\Delta t = \frac{\vartheta}{2 \pi r U}$$

Dabei ist  $\vartheta$  die Strecke, die eine Sektorkante beim Radius  $r$  überstreichen muß, um den Lichtstrahl vollständig ab- bzw. aufzublenden. Bei der vorliegenden Anordnung ist die obere Grenze für  $\vartheta$  durch den Durchmesser  $d = 9 \text{ mm}$  des Schlotes ge-

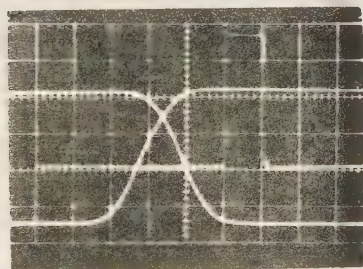
geben, durch den das zerhackte Licht in den Resonator gelangt. In dieser Größenordnung liegt auch die Breite der bestrahlten Küvetten mit 10 oder 8 mm.

Es wurde nun versucht, den Halbschattenfehler zu verkleinern, indem man das Lichtbündel am Ort des rotierenden Sektors fokussiert und Streulicht mit einer Lochblende verringert. Die so erreichte Breite des Leuchtfleckes beträgt etwa 4 mm. Eine optimale Fokussierung ist nicht möglich, da sie nach den Angaben von Oriel zu einer Überhitzung der Lampenelektroden führt. Damit folgt für  $\Delta t$  mit  $r = 9.5$  cm

$$\Delta t = 6.70 \cdot 10^{-3} \cdot v^{-1}$$



a)



b)

Abb. 12

Oszillogramme der Lichtimpulse bei der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit des rotierenden Sektors von 100 Umdrehungen in der Sekunde

a) Lichtimpuls und Referenzsignal (Trigger) mit 0.2 msec/div

b) Anstiegsflanken des Lichtimpulses bei 50  $\mu$ sec/div

Es ergibt sich für die Dauer des Halbschattens  $\Delta t$  bei der maximalen Umdrehungsgeschwindigkeit  $U = 100 \text{ sec}^{-1}$  ein Wert  $\Delta t = 67 \text{ } \mu\text{sec}$  und für eine durchschnittliche Geschwindigkeit von  $U = 50 \text{ sec}^{-1}$  ein  $\Delta t = 134 \text{ } \mu\text{sec}$ .

Zur Überprüfung dieser Abschätzung wurden die Lichtimpulse mit einer Photodiode (Siemens BPY 12) untersucht, die bei einem Lastwiderstand  $R_L = 1 \text{ k}\Omega$  eine Anstiegszeit von  $500 \text{ nsec}$  hat. Die Photodiode wurde im Resonator in einer Küvette aus Duran untergebracht, die den ESR-Küvetten nachgebaut ist, allerdings ohne planparallele Platten, sondern mit einem ovalen Querschnitt. Um eine Übersteuerung zu vermeiden, wurde das sichtbare Licht mit einer  $\text{CoSO}_4$ - und  $\text{NiSO}_4$ -Lösung weitgehend unterdrückt. Die lichtempfindliche Fläche war mit  $4.5 \times 4.5 \text{ mm}^2$  deutlich kleiner als es der Küvettenbreite entspricht. Da die Diode aber - verstärkt wegen der Linsenwirkung des umgebenden Glases - mit Sicherheit auch auf Streulicht anspricht, sollte sich die Dauer des Halbschattens mit dieser Anordnung bestimmen lassen.

Der Spannungsabfall am Lastwiderstand  $R_L$  wurde sowohl mit einem Oszillographen aufgezeichnet, als auch mit dem Mittelwertrechner wie ein kinetisches Experiment verfolgt. Die Abb. 12 zeigt den trapezförmigen Verlauf eines Lichtimpulses und die mit erhöhter Ablenkgeschwindigkeit aufgenommenen Flanken des Impulses. Aus den mit dem Mittelwertrechner digitalisierten Kurven wurden die in der Tabelle 4 zusammengefaßten Werte für

| $U \text{ [sec}^{-1}\text{]}$ | $\Delta t^{\text{Ein}} \text{ [}\mu\text{sec}\text{]}$ | $\Delta t^{\text{Aus}} \text{ [}\mu\text{sec}\text{]}$ |
|-------------------------------|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------|
| 10                            | 810                                                    | 650                                                    |
| 50                            | 170                                                    | 120                                                    |
| 100                           | 100                                                    | 80                                                     |

Tabelle 4

Dauer  $\Delta t(95\%)$  des Halbschattens beim Ein- und Ausschalten des Lichtimpulses in Abhängigkeit von der Umdrehungsgeschwindigkeit  $U$  des rotierenden Sektors

die Dauer  $\Delta t$  des Halbschattens entnommen. Die Werte sind nur als Anhaltspunkte zu betrachten, da bei den kinetischen Untersuchungen der Strahlengang nicht primär auf optimale Impulsform, sondern auf die Erzeugung von maximalen Radikalkonzentrationen eingestellt wurde. Bei den üblichen Bedingungen ( $U$  etwa 30 bis 60  $\text{sec}^{-1}$ ) kann man daher mit einer Halbschattendauer zwischen 200 und 100  $\mu\text{sec}$  rechnen.

### C.9.2. Die Bandbreite des Varian-Spektrometers

Es war zu prüfen, wie der Lockin-Verstärker (100 kHz-Receiver) des Spektrometers auf eine ideale Sprungfunktion antwortet. Dazu wurden in seinen Signalzweig 100 kHz-Signale (Sinus, 5 mV Spitze-Spitze) aus einem Funktionsgenerator HP 3300 A eingespeist (vgl. Abb. 13). Diese Impulse wurden mit einer Frequenz von 250 Hz amplitudenmoduliert durch Gate-Betrieb des Funktionsgenerators. Um eine konstante Phasenbeziehung zu erhalten, wurde die Taktfrequenz durch Teilung aus der Referenzfrequenz des Lockin-Verstärkers gewonnen. Am Funktionsgenerator konnten dann Frequenz und Phase so gewählt werden, daß sich am Ausgang des Spektrometers eine maximale Signalamplitude ergab. Die Signale

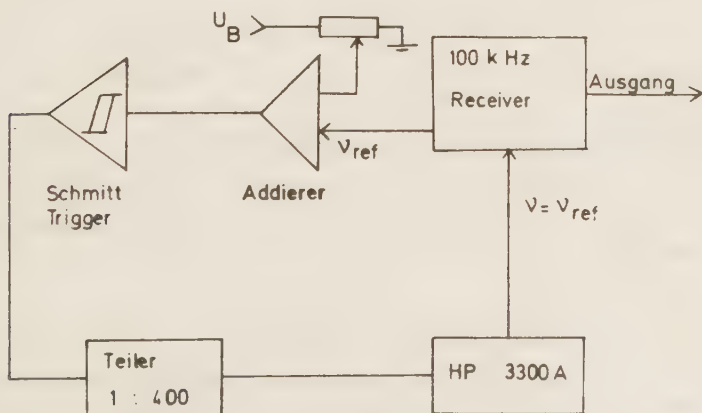


Abb. 13

Meßanordnung zur Bestimmung der Anstiegszeit des 100 kHz-Receivers im Varian-Spektrometer

wurden mit dem Mittelwertrechner in der gleichen Weise registriert wie eine kinetische Messung. Zwischen den beiden Ausgängen "normal" und "minimum filtered" läßt sich ein Unterschied der Bandbreite kaum feststellen.

Einem Vorschlag von Ayscough (83) folgend, wurde die Anstiegszeit verringert, indem die Güte des 100 kHz-Filters im Signalzweig vermindert wurde. Dazu wird zu der frequenzbestimmenden Serienkombination von C 811, L 801 und R 825 (s. Varian-Schaltpläne) ein Widerstand von 1.5 k $\Omega$  in Serie geschaltet. Die Abb. 14 zeigt, daß sich auf diese Weise eine deutliche Verringerung der Anstiegszeit erreichen läßt bei leichtem Überspringen und auf Kosten der Verstärkung, die um einen Faktor 7.25 abnimmt. Dies führt also zu einer beträchtlichen Verschlechterung des Signal/Rausch-Abstandes.

In der Tabelle 5 sind die Zeiten für den Abfall der Signale auf 50% und 90% des Endwertes aufgeführt. Wegen des besseren Signal/Rausch-Verhältnisses und der Vergleichbarkeit von stationären und zeitabhängigen Messungen wird gewöhnlich mit der serienmäßigen Schaltung von Varian gemessen. Auf die Benutzung des modifizierten 100 kHz-Filters wird jeweils ausdrücklich hingewiesen werden.

| 100 kHz-<br>Filter       | Ausgänge des Spektrometers |                  |                    |                  |
|--------------------------|----------------------------|------------------|--------------------|------------------|
|                          | "normal"                   |                  | "minimum filtered" |                  |
|                          | t <sub>50%</sub>           | t <sub>90%</sub> | t <sub>50%</sub>   | t <sub>90%</sub> |
| serienmäßig              | 110                        | 240              | 100                | 220              |
| modifiziert<br>(s. Text) | 50                         | 100              | 50                 | 90               |

Tabelle 5

Abklingzeiten in  $\mu$ sec an den Ausgängen des Spektrometers bei 100 kHz-Burstimpulsen am Eingang des 100 kHz-Receivers (Burst-Frequenz 250 Hz)

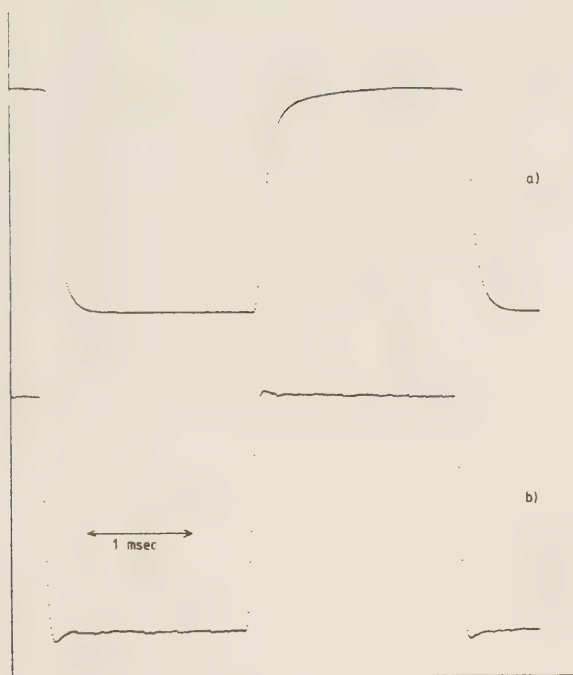


Abb. 14

Signal am Ausgang ("minimum filtered") des Varian-Spektrometers bei 100 kHz-Burstimpulsen am Eingang des phasenempfindlichen Gleichrichters (100 kHz-Receiver), Burstfrequenz 250 Hz, 1 Punkt entspricht 10  $\mu$ sec

a) serienmäßiges Spektrometer

b) mit verminderter Güte des 100 kHz-Filters (s. Text)

### C.9.3. Die zeitliche Auflösung der gesamten Apparatur

Vergleicht man die Ergebnisse der vorangegangenen Abschnitte, dann ergibt sich, daß der zeitbestimmende Schritt bei kleinen Umdrehungsgeschwindigkeiten des rotierenden Sektors durch dessen Halbschatten gegeben ist. Bei mittleren bis hohen Lichtfrequenzen wird die Anstiegszeit des Spektrometers zur begrenzenden



Abb. 15

Zeitabhängiges ESR-Signale einer Hochfeldlinie des angegebenen Radikals bei der Photolyse einer Lösung von 8 g Weinsäure in 100 ml Wasser; Mittelwert aus  $10^5$  Messungen; 1 Punkt entspricht  $10 \mu\text{sec}$ ; die Nulllinie wurde nicht vermessen und ist daher nicht bekannt.

Größe. Der Abfall auf 90% des Endwertes dauert dann etwa 220  $\mu$ sec; etwa die gleiche Zeit wird noch einmal benötigt, um die Nulllinie zu erreichen. Es sei schon an dieser Stelle gesagt, daß die Bedingungen für die Messung chemischer Reaktionen meist so gewählt werden können, daß man weit von den diskutierten Grenzen entfernt bleibt. Nur in einigen Fällen wird es nötig sein, bei der Beurteilung von chemisch-kinetischen Messungen die Anstiegszeit des Spektrometers zu berücksichtigen.

Zum Abschluß dieser Betrachtungen soll die erreichbare Anstiegszeit der gesamten Meßanordnung an einem ESR-Signal untersucht werden. Dazu ist ein Signal nötig, dessen zeitliche Änderung erheblich schneller ist als die zu bestimmende Anstiegszeit. Als gut geeignet erwiesen sich die von R. Livingston und H. Zeldes (46) bei der Photolyse von wässrigen Weinsäurelösungen beobachteten "Transienten-Peaks". Die Anstiegszeit dieser Signale wird nicht durch eine chemische Reaktion bestimmt, sondern durch die Einstellung des Boltzmann-Gleichgewichts, da hier das ESR-Signal von Emission zu Absorption oder umgekehrt wechselt. Die Relaxationszeit für das thermische Gleichgewicht liegt nach den Messungen von Zeldes und Livingston in der Größenordnung von einer Mikrosekunde. Die Abbildung 15 zeigt, daß eine solch schnellere Änderung von der Apparatur nicht verarbeitet werden kann. Die registrierten Anstiegszeiten betragen 170 bis 200  $\mu$ sec bei der höchstmöglichen Geschwindigkeit des rotierenden Sektors von 100 Umdrehungen in der Sekunde. Dies stimmt mit den Untersuchungen am Varian Lockin-Verstärker gut überein, der hier offensichtlich in seiner serienmäßigen Ausführung die Anstiegszeit der gesamten Meßapparatur begrenzt.

#### C.10. Die Eichung der Meßküvetten

Entsprechend der Gleichung (43) werden die Eichfaktoren K aus der normierten Absorptionsintensität eines Signals von bekannter Konzentration bestimmt. Die paramagnetischen Teilchen dieses Primärstandards sind dabei homogen über die ganze Küvette verteilt. Als Standard wurden wässrige Lösungen von  $\text{MnSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$  gewählt, nachdem eine Reihe von Versuchen mit Lösungen paramagnetischer Salze in Propanol(-2) ohne und mit Wasserzusatz

keine befriedigenden Resultate ergab. Die Löslichkeit solcher Salze war bis auf  $\text{Cu}(\text{CH}_3\text{COO})_2$  sehr gering. Hier wie auch bei anderen Verbindungen findet offenbar keine vollständige Dissoziation beim Lösen statt. Erhebliche Linienverbreiterungen deuten auf unterschiedliche Solvatation der Kationen oder auf Ionenpaare und führen dazu, daß die Spektren bis zu 6000 Gauss breit werden. In Verbindung mit der notwendigen höheren Verstärkung ergeben diese großen Feldbereiche eine Nullliniendrift, die keine Eichmessungen mehr zuläßt. Bei wässrigen Lösungen kommt man dagegen mit einer Feldbreite von etwa 1200 Gauss aus. Bei  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentrationen von  $10^{-4}$  M und höher werden gut integrierbare Spektren erhalten. In der Abb. 16 ist ein Beispiel einer solchen Messung mit zweifacher Integration gegeben.

Für das Kation  $\text{Mn}^{2+}$  ergibt sich mit Gleichung (44) und den Werten  $g = 2.00$  und  $S = 5/2$  die normierte Absorptionsintensität A zu

$$A = \frac{1}{17.5} \frac{M_l G_r H_{m,r}}{(\text{ptp})_r G H_m} \quad (63)$$

Der Eichfaktor K wurde für drei Küvetten bei Raumtemperatur bestimmt. In den Tabellen 6 bis 8 sind die einzelnen Meßwerte zusammengefaßt; die Abb. 17a,b zeigen die normierte Absorptionsintensität als Funktion der  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration. Die Abb. 18 wurde zusätzlich aufgenommen, um zu zeigen, daß die Ausgleichsgeraden durch den Koordinatenursprung verlaufen. Für die drei Küvetten mit der Breite b und der Dicke d wurden folgende Eichfaktoren bestimmt:

| Küvette | b [mm] | d [mm] | $K \cdot 10^{-6} [\text{Gauss}^2 \text{M}^{-1}]$ |
|---------|--------|--------|--------------------------------------------------|
| 1       | 10     | 1.0    | $5.75 \pm 0.30$                                  |
| 2       | 8      | 0.5    | $2.64 \pm 0.03$                                  |
| 3       | 10     | 0.5    | $2.55 \pm 0.04$                                  |

Die Ergebnisse für die Küvette(1) sind relativ ungenau, weil mit dieser dicken Küvette Messungen mit wässriger Lösung sehr schwierig sind und dem Wert bei  $10^{-4}$  M  $\text{Mn}^{2+}$  keine große Bedeutung zukommt. Für die Küvette(2) wurden die Messungen bei einer  $\text{Mn}^{2+}$ -Konzentration von  $4 \cdot 10^{-3}$  M nicht berücksichtigt, da hier

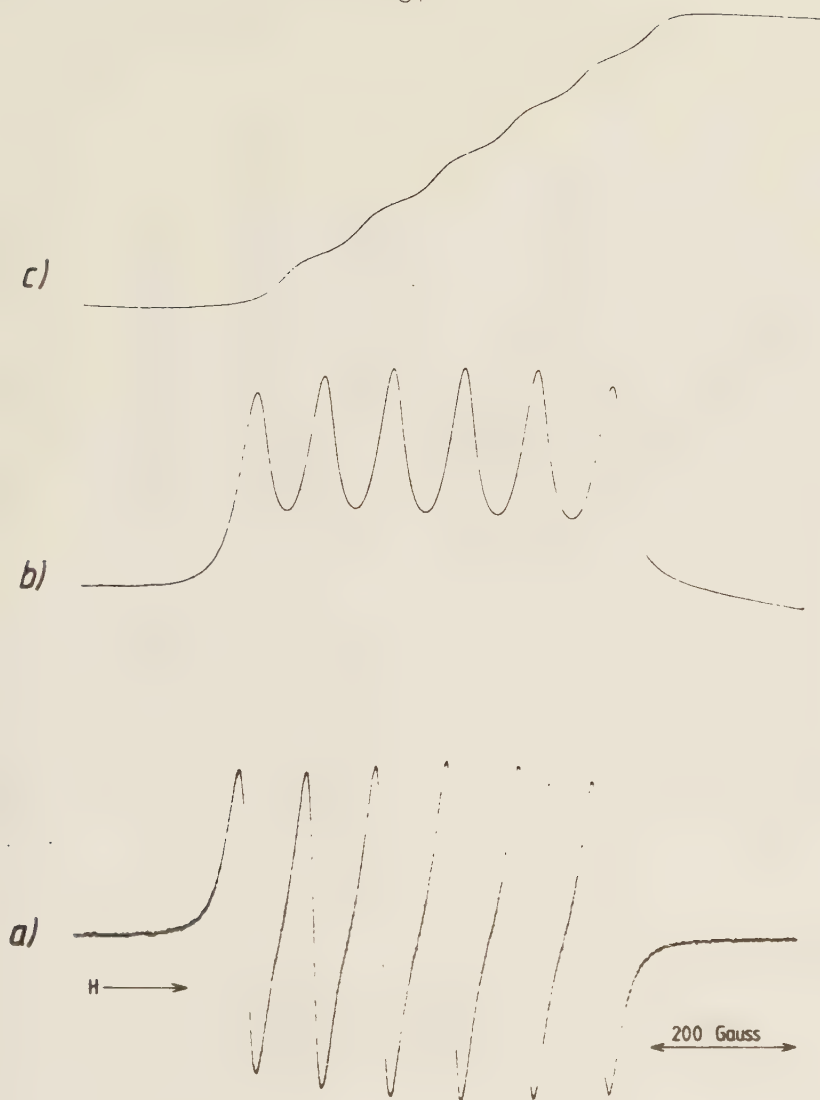


Abb. 16

Eichmessung mit  $2 \cdot 10^{-4}$  M  $\text{MnSO}_4$  in der Küvette(3)

Aufnahmebedingungen für das Derivativspektrum (a):  $H_m = 6.3$  G ;  
 $G = 4 \cdot 10^3$  ; Mikrowellenleistung 30 mWatt

Integration von (a) mit  $s_1 = 2^{-5}$  ergibt die Absorptionskurve  
 (b), nochmalige Integration mit  $s_2 = 2^{-7}$  führt zu (c) .

| $c [M]$<br>$\times 10^4$ | $\bar{M}_1 [Kanai^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\bar{M}_1 \cdot s_1 s_2$ | $M_1 [G^2]$<br>$\times 10^{-6}$ | $G$<br>$\times 10^{-3}$ | $H_m [G]$ | $(ptp)_r$ | $A [G^2]$<br>$\times 10^{-3}$ | $\bar{A} [G^2]$<br>$\times 10^{-3}$ |
|--------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------|-------------------------|-----------|-----------|-------------------------------|-------------------------------------|
| -1.0                     | 27155                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 6.6                       | 8.70                            | 10                      | 20        | 1752      | 0.715                         | 0.743                               |
| -1.0                     | 29390                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 7.2                       | 9.41                            | 10                      | 20        | 1758      | 0.771                         |                                     |
| -10                      | 22635                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 5.5                       | 7.25                            | 2                       | 10        | 1800      | 5.80                          | 5.75                                |
| -10                      | 21700                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 5.3                       | 6.95                            | 2                       | 10        | 1760      | 5.69                          |                                     |
| -5.0                     | 21000                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 5.1                       | 6.73                            | 4                       | 10        | 1810      | 2.68                          | 2.84                                |
| -5.0                     | 22185                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 5.4                       | 7.11                            | 4                       | 10        | 1810      | 2.83                          |                                     |
| -5.0                     | 25015                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 6.1                       | 8.01                            | 2                       | 20        | 1940      | 2.97                          |                                     |
| -5.0                     | 23350                 | $2^{-5}/2^{-8}$ | 5.7                       | 7.47                            | 8                       | 5         | 1875      | 2.87                          |                                     |

$M_1$  ergibt sich aus  $M_1 = \bar{M}_1 \cdot (s_1 s_2)^{1/2}$ ; der Eichfaktor  $f$  [Gauss/Kanal] wurde für jeden Sweep neu bestimmt und ist für die aufgeführten Messungen nicht konstant.

Das Rubinsignal wurde registriert bei einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss mit der Verstärkung  $G_r = 8 \cdot 10^4$ ; die  $Mn^{2+}$ -Spektren wurden aufgezeichnet mit der Verstärkung  $G$  bei einer Modulationsamplitude  $H_m$ .

- Das Spektrum wurde in Richtung zunehmender magnetischer Feldstärke aufgenommen.
- Das Spektrum wurde in Richtung abnehmender magnetischer Feldstärke aufgenommen.

Tabelle 6

Messungen zur Eichung der 1.0 mm starken Küvette(1) mit wässrigen Lösungen von  $MnSO_4$  der angegebenen Konzentration bei Zimmertemperatur

| $c [M] \times 10^3$ | $ \tilde{M}_1  [Kanal^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\tilde{M}_1 \cdot s_1 s_2$ | $M_1 [G^2] \times 10^{-6}$ | $G \times 10^{-3}$ | $H_m [G]$ | $(ptp)_T$ | $A [G^2] \times 10^{-3}$ | $\bar{A} [G^2] \times 10^{-3}$ |
|---------------------|---------------------------|-----------------|-----------------------------|----------------------------|--------------------|-----------|-----------|--------------------------|--------------------------------|
| 0.4                 | 35161                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 34.3                        | 9.32                       | 5.0                | 25        | 1295      | 1.04                     | 1.06                           |
| 0.4                 | 36949                     | $2^{-4}/2^{-7}$ | 36.1                        | 9.80                       | 6.3                | 20        | 1308      | 1.07                     |                                |
| 1.0                 | 15934                     | $2^{-3}/2^{-9}$ | 7.8                         | 8.48                       | 2.0                | 25        | 1193      | 2.56                     | 2.60                           |
| 1.0                 | 15362                     | $2^{-4}/2^{-8}$ | 7.5                         | 8.52                       | 2.0                | 25        | 1206      | 2.54                     |                                |
| 1.0                 | 30250                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 29.5                        | 8.97                       | 2.0                | 25        | 1191      | 2.71                     |                                |
| 4.0                 | 30546                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 29.8                        | 9.07                       | 0.5                | 25        | 1624      | 8.04                     | 8.36                           |
| 4.0                 | 30101                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 29.4                        | 8.93                       | 0.5                | 25        | 1531      | 8.40                     |                                |
| 4.0                 | 27330                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 26.7                        | 9.39                       | 0.5                | 25        | 1566      | 8.64                     |                                |
| 10.0                | 37812                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 36.9                        | 13.4                       | 0.25               | 25        | 1427      | 27.0                     | 26.4                           |
| 10.0                | 35876                     | $2^{-3}/2^{-8}$ | 35.0                        | 12.7                       | 0.5                | 12.5      | 1415      | 25.8                     |                                |

Das Rubinsignal wurde registriert bei einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss mit der Verstärkung  $G_r = 5 \cdot 10^4$ ; die  $Mn^{2+}$ -Spektren wurden aufgezeichnet mit der Verstärkung  $G$  bei einer Modulationsamplitude  $H_m$ .  
Alle Spektren wurden in Richtung zunehmender Feldstärke aufgenommen.

Tabelle 7

Messungen zur Eichung der 0.5 mm starken Küvette(2) der Temperieranlage mit wässrigen Lösungen von  $MnSO_4$  der angegebenen Konzentration bei Zimmertemperatur

| $c [M]$<br>$\times 10^{-3}$ | $\bar{M}_1 [Kanal^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\bar{M}_1 \cdot s_1 s_2$ | $M_1 [G^2]$<br>$\times 10^{-7}$ | $G$  | $H_m [G]$ | $(p_{tp})_r$ | $A [G^2]$<br>$\times 10^{-3}$ | $\bar{A} [G^2]$<br>$\times 10^{-3}$ |
|-----------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------------|------|-----------|--------------|-------------------------------|-------------------------------------|
| 0.20                        | 81530                 | $2^{-5}/2^{-7}$ | 19.9                      | 1.927                           | 4000 | 6.3       | 2810         | 0.490                         |                                     |
| 0.20                        | 92088                 | $2^{-5}/2^{-7}$ | 22.5                      | 2.180                           | 4000 | "         | 2890         | 0.539                         | 0.514                               |
| 0.80                        | 72800                 | $2^{-4}/2^{-8}$ | 17.8                      | 2.131                           | 1000 | "         | 2965         | 2.053                         |                                     |
| 0.80                        | 70805                 | $2^{-4}/2^{-8}$ | 17.3                      | 2.069                           | 1000 | "         | 2840         | 2.082                         | 2.068                               |
| 2.0                         | 70028                 | $2^{-4}/2^{-8}$ | 17.1                      | 2.052                           | 400  | "         | 2885         | 5.082                         |                                     |
| 2.0                         | 70947                 | $2^{-4}/2^{-8}$ | 17.3                      | 2.075                           | 400  | "         | 2900         | 5.110                         | 5.096                               |
| 10.0                        | 67220                 | $2^{-4}/2^{-8}$ | 16.4                      | 1.970                           | 80   | "         | 2896         | 24.30                         |                                     |
| 10.0                        | 70172                 | $2^{-3}/2^{-9}$ | 17.1                      | 2.058                           | 80   | "         | 2880         | 25.52                         | 24.91                               |

Das Rubinsignal wurde registriert bei einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss mit der Verstärkung  $G_r = 5 \cdot 10^3$ ; die  $Mn^{2+}$ -Spektren wurden aufgezeichnet mit der Verstärkung  $G$  bei einer Modulationsamplitude  $H_m$ . Die Mikrowellenleistung war jeweils 30 mWatt; alle Spektren wurden in Richtung zunehmender Feldstärke aufgenommen.

Tabelle 8

Messungen zur Eichung der 0.5 mm starken Küvette(3) mit wässrigen Lösungen von  $MnSO_4$  der angegebenen Konzentration bei Zimmertemperatur

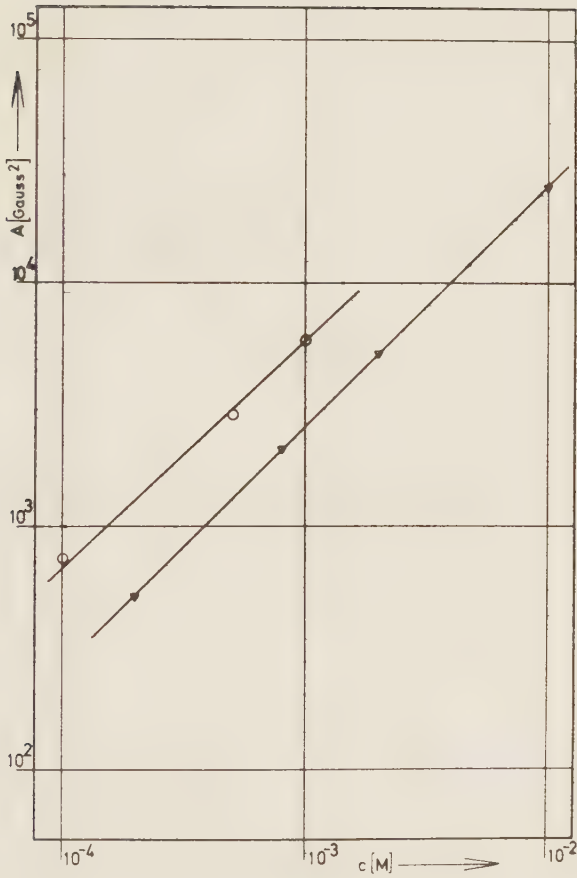


Abb. 17 a

Normierte Absorptionsintensität  $A$  in Abhängigkeit von der  $Mn^{2+}$ -Konzentration für die Küvetten (1)  $\circ$  und (3)  $\blacktriangledown$

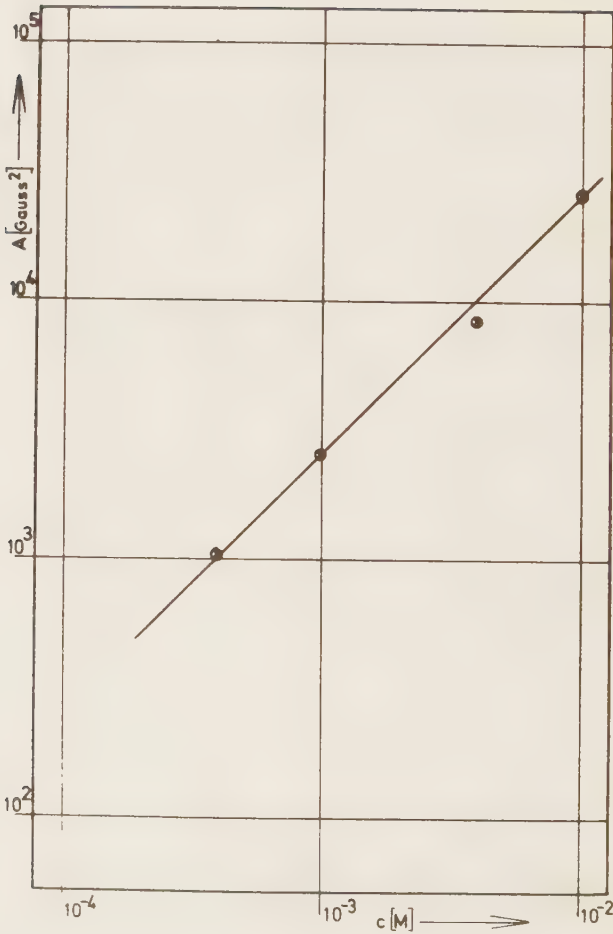


Abb. 17 b

Normierte Absorptionsintensität  $A$  in Abhängigkeit von der  $Mn^{2+}$ -Konzentration für die Küvette(2)

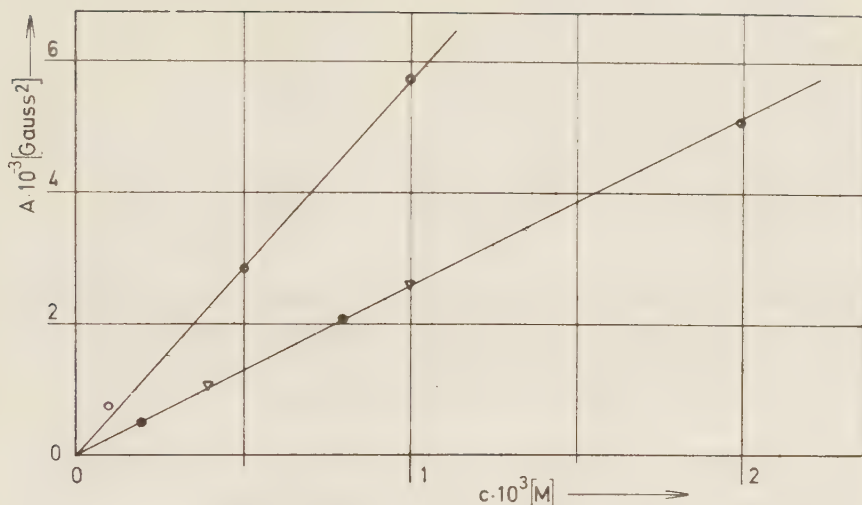


Abb. 18

Normierte Absorptionsintensität  $A$  in Abhängigkeit von der  $Mn^{2+}$ -Konzentration für die drei Meßküvetten; lineare Darstellung der niedrigen Meßwerte aus den Abb. 17a,b

über einen zu kleinen Feldbereich integriert worden ist, so daß das Spektrum nicht vollständig erfaßt werden konnte.

Zur Klärung der Frage, ob die in wässriger Lösung ermittelten Eichfaktoren auf andere Lösungsmittel übertragen werden können, wurde untersucht, wie gut der Rubinstandard unterschiedliche Küvettenfüllungen, also Änderungen des Füllfaktors wiedergeben kann. Das Signal eines außen auf die Küvette geklebten DPPH-Kristalls wurde bei verschiedenen Küvettenfüllungen vermessen. Die Ergebnisse in Tabelle 9 zeigen, daß sich die absolute Intensität dabei um einen Faktor drei ändert, während die in Analogie zu Gleichung (44) normierte Intensität um maximal 10% schwankt. Das Ergebnis erlaubt zwar keine direkten Aussagen über die Verhältnisse in der Küvette, gestattet aber doch die Übernahme der in wässriger Lösung erhaltenen Eichfaktoren  $K$  für die Konzentrationsbestimmungen in Propanol(-2) und Propanol/Aceton-Mischungen, da unterschiedliche Füllfaktoren im vor-

| Füllung                      | $\frac{(\text{DPPH})}{G}$ | $\frac{(\text{DPPH}) G_r}{G (\text{ptp})_r} \times 10^{-3}$ |
|------------------------------|---------------------------|-------------------------------------------------------------|
| Luft                         | 43.0                      | 2.29                                                        |
| Aceton/Propa-<br>nol(-2) 1:1 | 25.8                      | 2.18                                                        |
| Wasser                       | 17.6                      | 2.20                                                        |
| 1 n-HCl in H <sub>2</sub> O  | 16.0                      | 2.07                                                        |

Tabelle 9

Einfluß der Küvettenfüllung auf die gemessene und die mit Hilfe des Rubinstandards normierte Signalhöhe (ptp) eines außen auf eine 0.5 mm dicke Küvette geklebten DPPH-Kristalles ( $H_m = 5.0$  Gauss; Mikrowellenleistung 10 mWatt)

deren Resonator offenbar weitgehend vom Signal des Rubinstandards im hinteren Resonator wiedergegeben werden.

#### C.11. Die Überprüfung der Eichmessungen

Für die Küvette(3) wurde der Eichfaktor durch unabhängige Messungen mit einem stabilen Radikal überprüft, dessen Konzentration über die gesamte Resonatorlänge konstant ist. Dazu wurde Fremis Salz ( $K_2O_6S_2NO$ )<sub>2</sub> nach den Angaben von Moser und Powie (84) hergestellt und nach dem Umkristallisieren in 0.01 M wässriger Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>-Lösung gelöst. Da die Probe nicht völlig rein war und das monomere Radikal nicht lange stabil ist, wurde seine Konzentration vor und nach den esr-spektroskopischen Untersuchungen photometrisch (Photometer Zeiss PMQ 3) bestimmt. Mit dem Extinktionskoeffizienten (27) bei 242 nm und 25 °C von  $\epsilon = (1.65 \pm 0.01) 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ cm}$  wurde die Radikalkonzentration zu  $7.55 \cdot 10^{-4} \text{ M}$  und  $7.55 \cdot 10^{-3} \text{ M}$  berechnet. Sie blieb während der Messungen mit dem ESR-Spektrometer auf -0.5% konstant. Die Ergebnisse der esr-spektroskopischen Konzentrationsbestimmungen sind in der Tabelle 10 zusammengefaßt. Mit  $g = 2.00$  und  $S = 1/2$  erhält man für die normierte Absorptionsintensität A nach Gleichung (44)

| $c_{uv} [M] \cdot 10^3$ | $\bar{M}_1 [Kanal^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\bar{M}_1 \cdot s_1 s_2$ | $M_1 [G^2] \cdot 10^{-3}$ | $G$ | $H_m [G]$ | $(ptp)_r$ | $A[G^2] \cdot 10^{-4}$ | $c_{esr} [M] \cdot 10^3$ | $c_{uv}/c_{esr}$ |
|-------------------------|-----------------------|-----------------|---------------------------|---------------------------|-----|-----------|-----------|------------------------|--------------------------|------------------|
| 0.755                   | 36000                 | $2^{-2}/2^{-4}$ | 563                       | 0.841                     | 125 | 0.10      | 1700      | 0.2079                 | 0.815                    | 0.926            |
| "                       | 79061                 | $2^{-3}/2^{-2}$ | 2470                      | 0.921                     | 125 | 0.10      | 1900      | 0.2036                 | 0.798                    | 0.946            |
| 7.55                    | 35600                 | $2^{-2}/2^{-5}$ | 278                       | 1.664                     | 25  | 0.10      | 1935      | 1.806                  | 7.08                     | 1.066            |
| "                       | 32090                 | $2^{-2}/2^{-5}$ | 251                       | 1.508                     | 25  | 0.10      | 1906      | 1.667                  | 6.54                     | 1.154            |

Alle Messungen wurden bei Raumtemperatur mit 2 mWatt Mikrowellenleistung ausgeführt. Bei der Registrierung des Rubinsignals wurde bei einer Verstärkung  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$  mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss moduliert.

Tabelle 10

Bestimmung der Konzentration von Fremis Salz in einer 0.01-molaren wässrigen Lösung von  $Na_2CO_3$

$$A = \frac{2}{3} \frac{M_1 G_r H_m, r^-}{(ptp)_r G H_m} \quad (64)$$

Das ESR-Spektrum besteht wegen der Stickstoffkopplung aus drei Linien gleicher Intensität, die zusammenhängend integriert wurden. Die dabei erhaltenen Konzentrationen  $c_{\text{esr}}$  sind in der Tabelle aufgeführt und in der letzten Spalte mit den photometrisch bestimmten Werten  $c_{\text{uv}}$  verglichen. Die Integrationen der letzten Messung lassen schon optisch große Nulllinienfehler erkennen; ohne diesen Wert ergibt sich für den Quotienten  $c_{\text{uv}}/c_{\text{esr}} = 0.98 \pm 0.08$ . Die Konzentration von Fremis Salz kann also mit dem Eichfaktor der  $\text{Mn}^{2+}$ -Messungen sehr gut bestimmt werden. Die Standardabweichung von rund 8% gibt die Größenordnung der Abweichungen an, die bei wiederholten Integrationsmessungen üblicherweise beobachtet wurden.

#### C.12. Untersuchungen der Termination des Diacetylradikals zur Überprüfung des Meßverfahrens und der -apparatur

Als Testsystem wurde die Photolyse von Diacetyl (Butadion) in Propanol(-2) gewählt, weil die Abreaktion des entstehenden Radikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COCH}_3$  von verschiedenen Autoren (47,53,75,85) mit Hilfe zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie untersucht worden ist. Die Photochemie des Systems ist einfach und bekannt (86): Es entsteht fast ausschließlich in einer Dimerisierungsreaktion zweier Radikale das Finakol. Dabei werden keine störenden Niederschläge oder die Bildung polymerer Filme in der Küvette beobachtet. Außerdem wird ein sehr einfaches, relativ intensives ESR-Spektrum mit nur 32 Linien erhalten, dessen relative Gesamtintensität  $2^7 = 128$  beträgt bezogen auf die Intensität 1 der Außenlinien. Das Spektrum wird von H.Zeldes und R.Livingston (87) sowie von P.B.Ayscough und M.C.Brice (53) beschrieben, so daß hier keine weiteren Angaben dazu nötig sind. Als Meßlösung wurden 5 Vol% Diacetyl (0.57 M) in Propanol(-2), als Temperatur 25 °C gewählt. Alle Messungen wurden mit der Küvette(2) in der Temperiereinrichtung durchgeführt.

### C.12.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration

Das Spektrum des Diacetylradikals besteht infolge der großen Kopplungskonstante der einen Methylgruppe aus vier ausreichend voneinander getrennten Gruppen mit einem Intensitätsverhältnis 1:3:3:1. Davon wurden die beiden intensiven Mittelgruppen abwechselnd einzeln registriert und integriert. Als Beispiel einer solchen Messung zeigt die Abbildung 19 die Integration der Hochfeldgruppe. Die Meßlinie ist durch einen Pfeil gekennzeichnet; in der Tieffeldgruppe wurde die entsprechende Linie

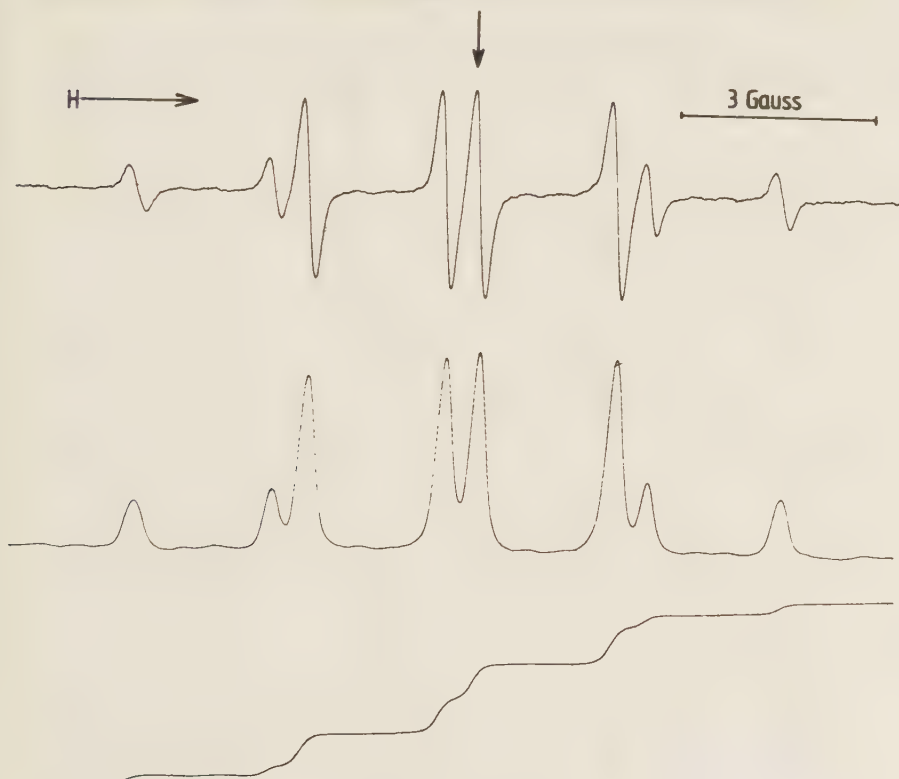


Abb. 19

Konzentrationsbestimmung für das Diacetyl-Radikal

Gruppe der relativen Intensität 3 im Hochfeldteil aufgenommen mit  $H_m = 0.2$  Gauss,  $G = 4 \cdot 10^3$  und einer Mikrowellenleistung von 1 mWatt; Integrationen mit  $s_1 = 2^{-3}$  und  $s_2 = 2^{-4}$ ;

Zusammensetzung der Lösung: 5 Vol% Diacetyl in Propanol(-2)

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} \cdot 10^4$ | $\tilde{M}_1 [\text{Kanal}^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$<br>$\times 10^{-2}$ | G   | $H_m [G]$ | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})} \cdot 10^{-4}$ | $A_S [G^2]$ |
|-------|-------|--------------------|--------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----|-----------|-----------|------------------------------------------------------|-------------|
| hf    | 3366  | 1616               | 2.60                                             | 101880                         | $2^{-4}/2^{-3}$ | 26.3                                  | 5.58                            | 8.0 | 0.2       | 11.32     | 4.35                                                 | 28.98       |
| lf    | 3130  | "                  | 2.42                                             | 90980                          | $2^{-4}/2^{-3}$ | 24.5                                  | 5.13                            | "   | "         | 10.42     | 4.30                                                 |             |
| hf    | 3351  | 1580               | 2.65                                             | 97035                          | $2^{-4}/2^{-3}$ | 26.2                                  | 5.37                            | "   | "         | 11.15     | 4.21                                                 | 28.25       |
| lf    | 2979  | "                  | 2.36                                             | 87140                          | $2^{-4}/2^{-3}$ | 23.3                                  | 4.83                            | "   | "         | 10.04     | 4.26                                                 |             |
| hf    | 1614  | 1535               | 2.63                                             | 45300                          | $2^{-3}/2^{-4}$ | 25.2                                  | 2.50                            | 4.0 | "         | 10.67     | 4.06                                                 | 26.35       |
| lf    | 1474  | "                  | 2.40                                             | 37955                          | $2^{-3}/2^{-4}$ | 23.0                                  | 2.13                            | "   | "         | 9.09      | 3.79                                                 |             |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 1 mWatt;

Die Gesamtintensität  $A_S$  wurde berechnet aus den Hoch- und Tieffeldteilen nach  $A_S = \frac{4}{3} (A_{hf} + A_{lf})$ .

#### Tabelle 11

Konzentrationsbestimmung für das Diacetylradikal bei 25 °C in der Küvette(2)

Die Lösung enthielt 5 Vol% Diacetyl in Propanol(-2)

benutzt. Alle Eichmessungen sind in der Tabelle 11 zusammengefaßt. Man erkennt, daß die Absorptionsintensität in der Hochfeldgruppe etwa 10% größer ist als bei tiefem Feld. Für die Linienform läßt sich kein Unterschied erkennen; das Verhältnis der (ptp)-Intensitäten gibt das der Absorptionsintensitäten wieder. Für die Gesamtintensität des Spektrums wurden daher die ermittelten Intensitäten beider Gruppen addiert und die nicht vermessenen Außengruppen der Intensität 1 unter der Annahme eines idealen Verhaltens berücksichtigt. Mit Gleichung (56) wurden die stationären Radikalkonzentrationen  $\bar{c}$  und schließlich nach Gleichung (57a) die Eichfaktoren für die Meßlinie in der Tieffeldgruppe  $C_{lf}$  bzw. für die Linie in der Hochfeldgruppe  $C_{hf}$  ermittelt:

| $\bar{c} \cdot 10^5 \text{ [M]}$ | $C_{lf} \cdot 10^2 \text{ [M]}$ | $C_{hf} \cdot 10^2 \text{ [M]}$ |
|----------------------------------|---------------------------------|---------------------------------|
| 1.229                            | 5.076                           | 4.720                           |
| 1.198                            | 5.083                           | 4.519                           |
| 1.118                            | 4.656                           | 4.253                           |
| Mittelwert:                      | $4.94 \pm 0.24$                 | $4.50 \pm 0.23$                 |

Die angegebenen Fehlergrenzen der Eichfaktoren von etwa  $\pm 5\%$  geben den relativen Fehler an, der bei wiederholten Bestimmungen der Konzentration des Diacetylradikals erwartet werden kann. Sie berücksichtigen keine systematischen Fehler wie inhomogene Radikalverteilung und Unsicherheit des genauen Meßvolumens, also des Korrekturfaktors  $F'$  nach Gleichung (55).

#### C.12.2. Zeitaufgelöste kinetische Messungen

Die Konzentrations-Zeit-Kurven des Diacetylradikals erfüllen die Bedingungen für eine Abreaktion nach zweiter Ordnung bezogen auf das Radikal ausgezeichnet. Das gute Signal-Rausch-Verhältnis erlaubt die Beobachtung über vier Halbwertszeiten (Abb. 20). Die Messungen wurden mit der größtmöglichen Zeitauflösung von  $10 \mu\text{sec/Kanal}$  ausgeführt und lassen wegen des geringen Rauschens den Halbschattenfehler von etwa  $100 \mu\text{sec}$  deutlich erkennen. Der Nullpunkt der Zeitskala für die Dunkelreak-

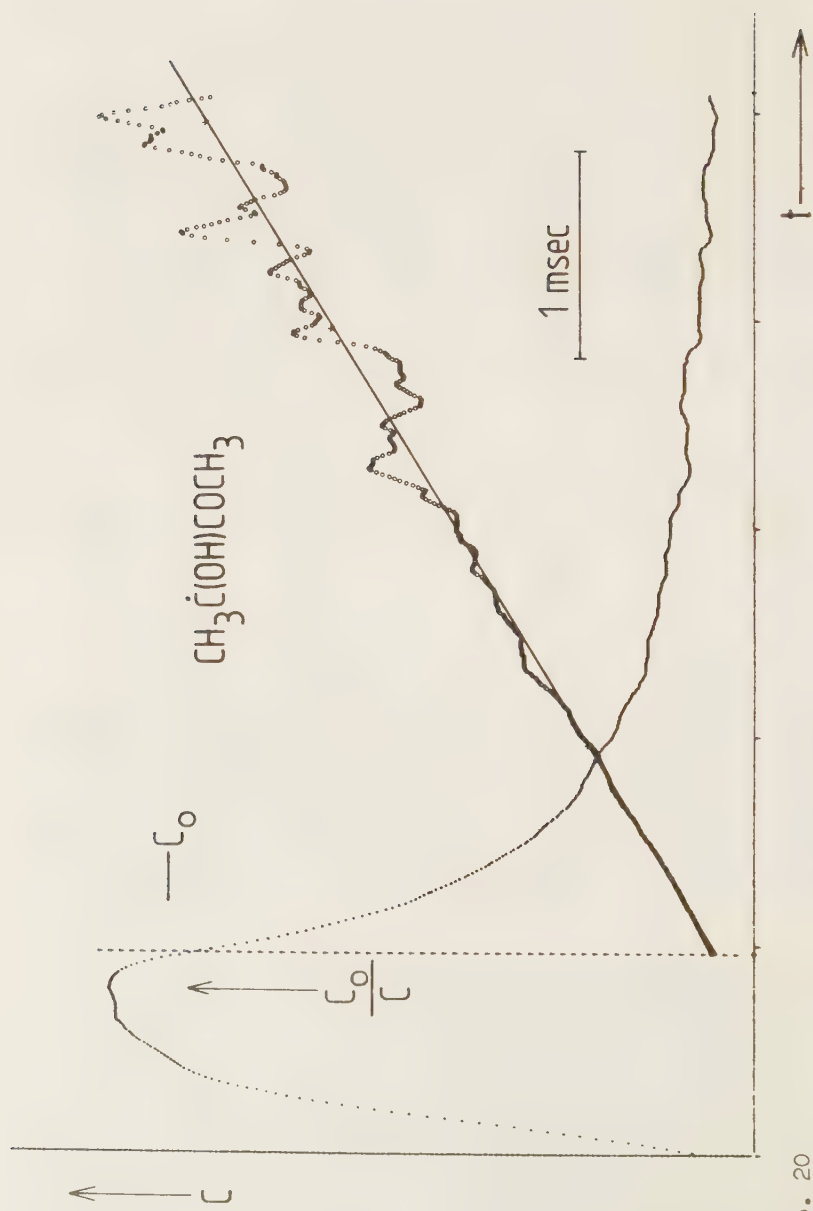


Abb. 20

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Diacetylradikal in einer Lösung von 5 Vol% Diacetyl in Propanol(-2) bei 25 °C; Mittelwert aus  $10^4$  Messungen; Anfangskonzentration  $c_0 = 1,25 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

| Linie | $c_0 \times 10^5$ [M] | $k_t \times 10^{-8}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| nf    | 1.56                  | 1.016                                                     |
|       | 1.51                  | 1.103                                                     |
| hf    | 1.49                  | 1.119                                                     |
|       | 1.50                  | 1.161                                                     |
| hf    | 1.50                  | 1.088                                                     |
|       | 1.52                  | 1.020                                                     |
| lf    | 1.33                  | 1.100                                                     |
|       | 1.35                  | 1.009                                                     |
| lf    | 1.32                  | 1.101                                                     |
|       | 1.27                  | 1.122                                                     |
| lf    | 1.25                  | 1.082                                                     |
|       | 1.32                  | 1.089                                                     |
| hf    | 1.79                  | 1.112                                                     |
|       | 1.85                  | 1.043                                                     |
| hf    | 1.51                  | 1.173                                                     |
|       | 1.45                  | 1.142                                                     |
| hf    | 1.42                  | 1.151                                                     |
|       | 1.44                  | 1.127                                                     |
| lf    | 1.34                  | 1.106                                                     |
|       | 1.28                  | 1.140                                                     |
| lf    | 1.33                  | 1.116                                                     |
|       | 1.33                  | 1.090                                                     |
| lf    | 1.33                  | (1.215)                                                   |
|       | 1.32                  | 1.163                                                     |

Tabelle 12

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_t$  des Diacetylradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{COCH}_3$  bei 25 °C während der Photolyse einer Lösung von 5 Vol% Diacetyl in Propanol(-2);

Bei jeder Messung wurden zwei Abklingkurven entweder an der Meßlinie im Hochfeldteil (hf) oder an der entsprechenden Linie bei tiefem Feld (lf) erhalten.

tion wurde daher wie in Abb. 20 an das Ende der Halbschattenperiode gelegt; die Anfangskonzentrationen  $c_0$  sind deshalb nicht mit den maximalen Konzentrationen identisch und von der Wahl des Nullpunktes abhängig. In der Tabelle 12 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen zusammengestellt. Es wurden jeweils 12 Messungen mit zwei verschiedenen Sektorenscheiben (Verhältnis der Hell- zur Dunkelperiode 1:3 bzw. 1:5) an den beiden Meßlinien bei hohem und tiefem Feld durchgeführt, die eine ausgezeichnete Übereinstimmung zeigen und zu einem Mittelwert für die Terminationskonstante

$$k_t = (1.10 \pm 0.05) 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

führen. Die Tabelle 12 zeigt, daß die erreichte Radikalkonzentration während der Messungen langsam abnimmt, eine Beobachtung, die auch schon bei den stationären Eichmessungen (Tabelle 11) gemacht wurde. Da in der Küvette keinerlei Verunreinigungen festzustellen waren, wird angenommen, daß die Ausgangskonzentration des Diacetyls während der Messungen kleiner geworden ist, da das sehr flüchtige Diketon mit dem Stickstoffstrom aus der Lösung geblasen wird. Dies geschieht jedoch so langsam, daß während einer Messung konstante Bedingungen angenommen werden können.

### C.12.3. Diskussion der Messungen und Literaturvergleich

Zweck der Untersuchungen war ein Vergleich der eigenen Ergebnisse mit Literaturwerten und eine Abschätzung der Fehlermöglichkeiten und -größen. Die verfügbaren Werte und -soweit aus den Arbeiten ersichtlich- Versuchsbedingungen sind in der Tabelle 13 zusammengestellt. Die Messungen dieser Arbeit ergeben die kleinste Terminationskonstante und die größte Radikalkonzentration. Ein Vergleich ist besonders lohnend mit den Ergebnissen von H.Fischer und E.J.Hamilton Jr.(47), da hier weitgehend gleiche Bedingungen vorgegeben sind: Neben der Meßlösung auch die Photolyiselampe und der Doppelresonator mit einem Sekundärstandard (Varian strong pitch) im hinteren Teil. Außerdem wurde die Nulllinie des Signals in gleicher Weise bestimmt,

| $c_0$ [M]                 | $k_t \cdot 10^{-8}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $c_{\text{Diacetyl}}$ [M] | Referenz     |
|---------------------------|----------------------------------------------------------|---------------------------|--------------|
| $(1.3-1.8) \cdot 10^{-5}$ | $1.1 \pm 0.3$                                            | 0.57                      | diese Arbeit |
| $3.1 \cdot 10^{-6}$       | $2.1 \pm 1.1$                                            | 0.57                      | (47)         |
|                           | $1.3 \pm 0.2$                                            | 1.14                      | (53)         |
| $8 \cdot 10^{-7}$         | $1.9 \pm 0.5$                                            | 1.14                      | (53) §       |
| $4.8 \cdot 10^{-7}$       | $3.5 \pm 0.4$                                            |                           | (75)         |
| $2.2 \cdot 10^{-6}$       | $1.9 \pm 0.4$                                            | 0.1                       | (85) §§      |

(§) aus quasistationären Messungen in Abhängigkeit von der Frequenz eines rotierenden Sektors

(§§) die genaue Temperatur ist nicht angegeben

Tabelle 13

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_t$  für das Diacetylradikal in Propanol(-2) bei 25 °C

während die anderen Autoren dazu keine Angaben machen. Die Abweichungen sind nicht nur eine Folge möglicher Fehler bei den Konzentrationsbestimmungen: Während in dieser Arbeit für das Produkt  $2k_t c_0 \approx 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  gemessen wurde, geben Fischer und Hamilton Jr. einen Wert  $1.28 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  an. Da diese Größe aus den zeitaufgelösten Messungen auf etwa  $\pm 5\%$  genau bestimmt werden kann, muß in der vorliegenden Arbeit in jedem Fall eine um mehr als einen Faktor zwei größere Radikalkonzentration erreicht worden sein- selbst wenn die größere Terminationskonstante von  $2.1 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  "richtiger" ist. Dies kann mit der unterschiedlichen optischen Anordnung, dem geschlitzten Gitter an der Resonatoröffnung und schließlich dem im Strahlengang vorhandenen Filter (Durchlaßbereich  $230 < \lambda < 340 \text{ nm}$ ) liegen (88). Besonders das Filter sollte einen starken Einfluß auf die Radikalkonzentration haben, da die Reaktion besonders effektiv über eine Anregung bei 420 nm verläuft (75). Außerdem hat nach eigenen Beobachtungen die Reinheit des Diacetyls einen erheblichen Einfluß auf die erreichbare stationäre Radikalkonzentration. Die Autoren (47) schätzen den Fehlerbereich ihrer

Geschwindigkeitskonstante auf  $\pm 50\%$  als Folge der ungenauen Konzentrationsbestimmung. Als Primärstandard dafür wurden Lösungen von DPPH und Galvinoxyl in Benzol benutzt. Der in der vorliegenden Arbeit ermittelte Wert liegt gerade noch in diesem Fehlerbereich.

Für den relativen Fehler des eigenen Wertes wurde bei den Konzentrationsbestimmungen und den kinetischen Messungen jeweils etwa  $\pm 5\%$  beobachtet, so daß sich für  $k_t$  ein Fehlerbereich von  $\pm 8\%$  angeben läßt. Nach den Untersuchungen im Abschnitt C.11. kann die absolute Radikalkonzentration ebenfalls auf  $\pm 8\%$  (durch eine größere Zahl von Messungen auch genauer) bestimmt werden, wenn eine homogene Verteilung über die gesamte Küvette gegeben ist. Ist dies nicht erfüllt, werden die Unsicherheit des Meßvolumens und die Inhomogenität innerhalb des Volumens die größten Fehlerquellen. Für das Volumen bzw. näherungsweise den Korrekturfaktor  $F' = 1.12$  kann aus Gleichung (55) bzw. Abb. 5 ein Fehlerbereich von  $+20\%$  und  $-10\%$  abgeschätzt werden ( $F'$  bzw.  $F$  können nicht kleiner als 1 werden). Das bedeutet, daß die tatsächliche Radikalkonzentration zwar größer sein kann als die gemessene, wenn das effektive Volumen erheblich kleiner ist, daß sie aber höchstens etwa  $15\%$  kleiner sein dürfte und damit nicht in den von den anderen Autoren angegebenen Bereichen liegt. In anderen Arbeiten wird eine Korrektur für die Probengeometrie offenbar nicht vorgenommen. C.E.Burchill und P.W. Jones (61) berücksichtigen die Verteilung nicht und geben folgerichtig an, daß die experimentelle Radikalkonzentration bei photolytischer Erzeugung unter in-situ-Bedingungen zu klein bestimmt wird. Von Ayscough und Sealy (75) wird diese Argumentation übernommen; sie führen offenbar auch keine Korrektur durch. Von anderen Autoren werden keine Angaben zu diesem Problem gemacht.

Die Inhomogenität in Richtung des einfallenden Photolyselichtes wird durch die Absorption des Diacetyls bedingt. Nach Angaben von Ayscough und Sealy (75) läuft die photochemische Reaktion hauptsächlich über eine  $n \rightarrow \pi^*$ -Anregung bei  $\lambda_{\max} = 420 \text{ nm}$  ( $\epsilon_{\max} = 15.1 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ). Unter den Bedingungen dieser Arbeit werden etwa  $60\%$  des Lichtes der Wellenlänge  $\lambda_{\max}$  in der Lösung absorbiert. Daß dies zu keinen Abweichungen der Konzentrations-Zeit-Kurven

vom idealen Verlauf bei Terminationen nach zweiter Ordnung führt, ist verwunderlich -zumal solche Abweichungen auch bei den zum Teil viel ungünstigeren Bedingungen der anderen Systeme dieser Arbeit nicht zu erkennen sind. Einige Gründe dafür lassen sich angeben: Die Absorptionsbanden in Lösung sind breit; eine Anregung findet nicht nur im Maximum statt. Das Licht durchläuft die Probe nicht nur einmal und nicht ausschließlich in der Einfallrichtung. Besonders bei Verwendung der Temperiereinrichtung ist zu beachten, daß die Küvette von einem Quarzrohr umgeben ist, das nicht optisch behandelt ist und Reflexionen und Streuungen in den gesamten Resonator bewirkt, dessen polierte Wände das Licht gut reflektieren. Wichtiger ist jedoch ein grundsätzlicher Unterschied zur Blitzlichtphotolyse, bei der nach eigenen Erfahrungen selbst unter günstigeren Absorptionsbedingungen zu Beginn der Dunkelperiode Abweichungen vom idealen Verlauf zu erkennen sind. Während der Anregung mit einem kurzen Blitz hat das System keine Zeit, einen quasistationären Zustand zu erreichen; nach dem Blitz wird die durch die kurze Störung bewirkte Konzentrationsverteilung unmittelbar beobachtet. Bei den Bedingungen dieser Arbeit mit dem rotierenden Sektor ist die Anregungsdauer größer, d.h. insbesondere länger als die Halbwertszeit der Terminationsreaktion der Radikale (s. Abb. 20). Es wird also während der Belichtung ein quasistationärer Zustand erreicht, der dem stationären Zustand bei kontinuierlicher Anregung ähnlich ist. Durch die Terminationsreaktion wird bereits während der Hellperiode ein - sicher nicht vollständiger - Konzentrationsausgleich bewirkt; ein Ausgleich durch Diffusion ist innerhalb der kleinen Meßzeiten demgegenüber zu vernachlässigen. Zu Beginn der Dunkelperiode ist daher eine Konzentrationsverteilung eingestellt, die mit Sicherheit homogener ist als die nach einer kurzen Anregung mit einem Blitz.

Eine Analyse der Linienform im Spektrum des Diacetylradikals zeigt, daß diese unter den Meßbedingungen einer leichten Übermodulation eher einer Gausslinie als einer Lorentzlinie entspricht. Nach den Betrachtungen in B.3.4. ist also davon auszugehen, daß die Linien bei der Integration weitgehend erfaßt

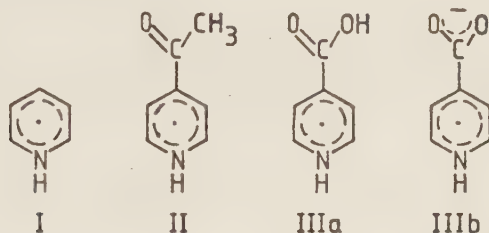
werden konnten. Für den Fehler der Radikalkonzentration läßt sich damit insgesamt ein Bereich von  $\pm 20\%$  angeben. Für die Terminationskonstante ist demnach ein Gesamtfehler von maximal  $\pm 25\%$  anzunehmen. Es sei darauf hingewiesen, daß diese Angaben nur für das Diacetylradikal gelten. Diese Werte sind auch bei optimalen Bedingungen nicht zu unterschreiten. Bei schlechten Signal-Rausch-Verhältnissen, Änderungen der Meßtemperatur und anderen Komplikationen sind durchaus größere Fehlerbreiten zu erwarten.

Eine weitere Möglichkeit eines Literaturvergleichs von unter ähnlichen Bedingungen gemessenen Terminationskonstanten ist im Abschnitt E.2. für das  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal gegeben.

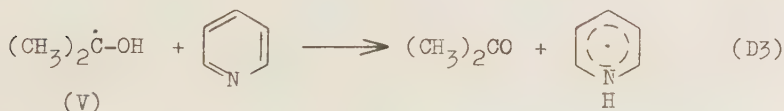
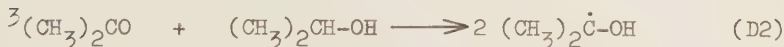
# D. Untersuchungen an 1-H-Pyridinylradikalen

## D.1. Einleitung

Aus dieser Stoffklasse werden in dieser Arbeit die Kinetik des Grundkörpers und folgender in para-Stellung substituierter Verbindungen untersucht :



Die ESR-Spektren dieser Radikale sind in der Literatur bekannt; sie werden daher nicht weiter diskutiert. Die 1-H-Pyridinylradikale entstehen bei der photochemischen Reduktion in Propanol(-2) -teilweise unter Zusatz von Aceton- des Grundkörpers Pyridin (10) und der substituierten Verbindungen 4-Acetylpyridin (89) und Isonicotinsäure (90). Zwischen den Radikalen IIIa und IIIb besteht ein Säuredissoziationsgleichgewicht, so daß das Auftreten der Radikale vom pH-Wert der Lösung abhängt. In Gegenwart von Aceton erfolgt die Bildung der 1-H-Pyridinylradikale hauptsächlich durch die in der photochemischen Primärreaktion gebildeten  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikale (V) :

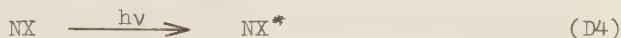


Die Abstraktion von H-Atomen durch angeregte Ketone ist eine häufig beobachtete (91-93) photochemische Reaktion. Die Ver-

wendung von Aceton ist besonders günstig wegen der hohen Quantenausbeute (94) für die Bildung des Triplett-Aceton ( $\phi_{\text{Inter-System-Crossing}} \approx 1$ ) und der relativ großen Lebensdauer des Triplettts von  $10^{-5}$  Sekunden (97). Außerdem entstehen mit Propanol(-2) in der Reaktion D2 zwei identische Radikale. Statt Aceton kann auch  $\text{H}_2\text{O}_2$  eingesetzt werden (95,96), das bei der Photolyse in  $\cdot\text{OH}$ -Radikale zerfällt, die H-Atome von Propanol(-2) abstrahieren. Dabei treten jedoch Komplikationen auf (61), da neben den  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikalen (V) durch Abstraktion von den Methylgruppen auch  $\cdot\text{CH}_2(\text{CH}_3)\text{CHOH}$ -Radikale gebildet werden und da außerdem Radikal V durch  $\text{H}_2\text{O}_2$  zu Aceton oxidiert wird.

Nicht endgültig geklärt ist der Mechanismus der Reduktionsreaktion D3. Unklar ist insbesondere, ob bei der Reaktion ein Wasserstoffatom übertragen wird oder ob im Primärschritt ein Elektron ausgetauscht wird, dem eine Protonierung des heterozyklischen Anions folgt. Durch Pulsradiolyse konnten E.Hayon und Mitarbeiter (98) für die obere Grenze der Geschwindigkeitskonstante für die Reduktion von Pyrazin durch V in neutraler Lösung  $10^7 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  bestimmen, für einen Elektronenaustausch ein relativ kleiner Wert. Für den Elektronentransfer vom Radikal V zum p-Nitroacetophenon bei pH 11 wird aus pulsradiolytischen Untersuchungen eine Geschwindigkeitskonstante von  $3.8 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  angegeben (99). Andererseits werden die Reduktionen von  $\alpha$ -Dicarbonylverbindungen oder Chinonen durch Hydroxyalkylradikale mit Geschwindigkeitskonstanten zwischen  $10^4$  und  $10^6 \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$  als H-Atom-Übertragung interpretiert (100). Nicht geklärt ist weiter, ob bei der Übertragung eines H-Atoms oder eines Elektrons die elektronische Anregung des Akzeptormoleküls eine Rolle spielt. Untersucht wurde die Übertragung von Wasserstoff an Fyridin und Chinolin im Grundzustand von angeregten Donatormolekülen (Singulett und Triplett) wie Naphthol(-2) und Anthrol(-1). Die Ergebnisse von S.Yamamoto et al. (101) zeigen, daß selbst dann, wenn der Donator mit dem heterozyklischen Akzeptormolekül eine Wasserstoffbrückenbindung eingeht, die Übertragung in zwei Schritten abläuft: zunächst wird ein Elektron übertragen, dann folgt in einer zweiten Reaktion ein Proton.

Andererseits sind viele Photoreaktionen heterozyklischer Verbindungen bekannt (15,102-109), bei denen als primäre Reaktion eine H-Abstraktion von einem Donormolekül RH im Grundzustand durch den elektronisch angeregten Heterozyklus  $NX^*$  angenommen wird



Die genannten Untersuchungen basieren auf Analysen sekundärer Produkte. Lediglich für Pyridin ( $=NX$ ) in Cyclohexan ( $=RH$ ) konnte das Zwischenprodukt  $\cdot HNX$  mit Hilfe der ESR-Spektroskopie nachgewiesen (107) und als das 1-H-Pyridinylradikal charakterisiert werden. Bei der Photoreaktion von Acridin in Alkoholen und Äthern wurde außerdem durch chemisch induzierte dynamische Kernpolarisation (CIDNP) das Radikalpaar  $HNX\cdot, \cdot R$  entdeckt (108). Im Unterschied zu den Diazinen (109) ist über die Spektroskopie und Photochemie des Pyridins recht wenig bekannt (110): so existieren keine gesicherten Vorstellungen über den niedrigsten Triplettzustand des Pyridins. Für die H-Abstraktionsreaktionen der Pyridinderivate ist umstritten (15), ob diese aus  $n\pi^*$ - oder  $\pi\pi^*$ -Zuständen und mit welcher Multiplizität erfolgen.

Bei den im folgenden beschriebenen Untersuchungen werden beide Reduktionsmethoden zur photochemischen Radikalerzeugung benutzt. Der Schwerpunkt der Messungen liegt bei der Terminationskinetik und den Reaktionsmechanismen der gebildeten 1-H-Pyridinylradikale.

## D.2. Experimentelle Ergebnisse

### D.2.1. Das 1-H-Pyridinylradikal (I)

Das ESR-Spektrum des Radikals I wurde bei der Photolyse von jeweils 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1) und in reinem Propanol(-2) erhalten. Unter den gleichen Bedingungen und bei tieferen Temperaturen waren in Methanol und Äthanol keine ESR-Signale zu erkennen trotz einer deutlichen Gelbfärbung der Lösung nach der Bestrahlung. Die Abbildung 21 zeigt

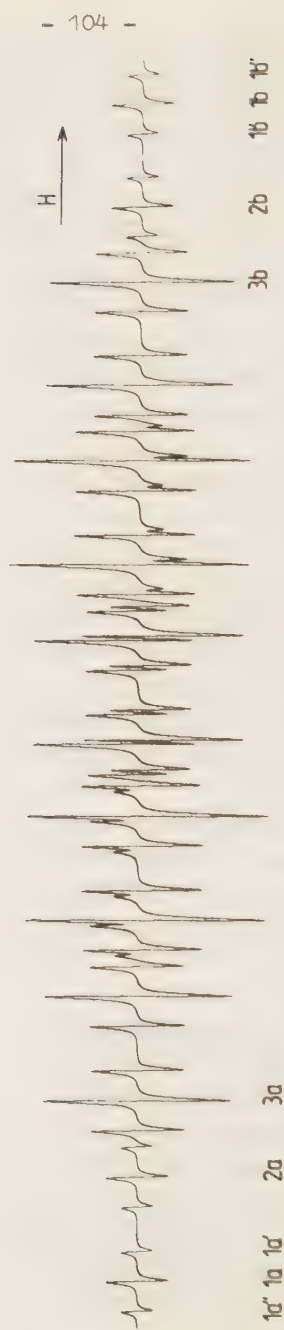


Abb. 21  
 EPR-Spektrum des 1-H-Pyridinylradikals (I) zur Kennzeichnung der Melinien  
 (Das Spektrum wurde nicht unter der Eichbedingungen aufgenommen.)

ein Spektrum von I und dient zur Kennzeichnung der für die Messungen benutzten Linien. Die relative Intensität des gesamten Spektrums bezogen auf die relative Intensität 1 der Außenlinien errechnet sich zu  $I_S = 3 \cdot 2^6 = 192$ . Die quantitativen Messungen an diesem Radikal wurden erschwert durch die Abscheidung von polymeren Produkten in der Küvette, die das effektive Volumen verlagern und vor allem die auf die Probe gelangende Lichtintensität verkleinern. Die beobachtete Signalgröße nimmt daher während der Messungen ab. Erst bei Temperaturen unter  $-10^\circ\text{C}$  werden diese Störungen geringer. Alle Untersuchungen wurden mit der Küvette(2) in der Temperiereinrichtung durchgeführt.

#### D.2.1.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration für I

Für die Eichmessungen wurden ausschließlich Lösungen von 5 Vol% Pyridin in gleichen Teilen Aceton/Propanol eingesetzt. Bei den Messungen traten einige Schwierigkeiten auf, die eine etwas modifizierte Auswertung erfordern. Zunächst wurde versucht, das gesamte Spektrum geschlossen zu integrieren. Dies führte jedoch immer zu Absorptionskurven, die so aussehen, als wenn sie unter dem Spektrum von I noch ein sehr breites Signal aufweisen. Ein entsprechendes Derivativsignal ließ sich in einigen Fällen erkennen, wenn das im Rechner gespeicherte Spektrum von I mit großer Verstärkung auf dem Bildschirm dargestellt wurde. Vermutlich handelt es sich hierbei um Signale der in der Küvette abgeschiedenen Folgeprodukte. Jedenfalls wurde wegen dieser Beobachtungen der Vermessung von Einzellinien der Vorzug gegeben. Wegen der geringen Linienabstände eignen sich nur Randlinien für eine Integration. Es wurde zunächst damit begonnen, die beiden äußeren Tripletts  $1a', 1a, 1a''$  und  $1b', 1b, 1b''$  geschlossen zu integrieren. Das Ergebnis einer solchen Messung ist in der Abbildung 22 dokumentiert. Obgleich ein solch "gates" Bild nur in etwa 10% aller Messungen erhalten wurde, ist auch hier das erste Moment nur für zwei der drei Linien befriedigend. Man kann aus solch einer Liniengruppe meist nur einzelne Linien verwerten. Deshalb erscheint es angebracht, gleich Einzellinien zu registrieren und zu integrieren. Wegen der im Verlauf der Bestrahlung abnehmenden Signalstärke war es

nötig, die Auswertung so zu ändern, daß für jede Einzelmessung an einer Linie  $i$  der Wert  $C_i$  gemäß Gleichung (57a) bestimmt wurde und dann aus diesen Größen der Mittelwert.

Es wurden drei Meßreihen ausgeführt bei den Temperaturen  $21^\circ\text{C}$ ,  $25^\circ\text{C}$  und  $-18^\circ\text{C}$ . Die Messungen bei  $-18^\circ\text{C}$  sind in der Tabelle G1 zusammengestellt. Bei dieser Temperatur kann ein Intensitätsunterschied zwischen Hoch- und Tieffeldteil des Spektrums vernachlässigt werden. Die normierte Absorptionsintensität  $A_S$  des ganzen Spektrums ergibt sich zu

$$A_S = \frac{I_S}{I_i} A_i \quad (65)$$

aus der normierten Intensität  $A_i$  einer Linie  $i$  der relativen Intensität  $I_i$ . Zur Auswertung sind die vier in der letzten

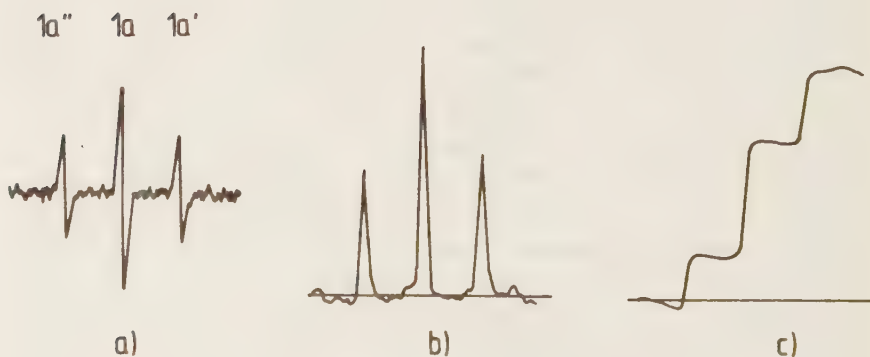


Abb. 22

Bestimmung der Konzentration des 1-H-Pyridinylradikals durch Integration des äußeren Triplets im Tieffeldteil bei  $-18^\circ\text{C}$ ; 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

- a) Derivativsignal aufgenommen mit  $H_m = 0.125$  Gauss,  $G = 1.25 \cdot 10^4$  Mikrowellenleistung 1 mWatt  
 b) 1. Integration mit  $s_1 = 2^{-5}$  c) 2. Integration mit  $s_2 = 2^{-1}$

Spalte der Tabelle G1 eingetragenen Werte geeignet, die mit Gleichung (56) und  $F' = 1.12$  zu folgenden Eichfaktoren  $C_i$  führen

| Linie i | $A_S [\text{Gauss}^2]$ | $c \cdot 10^6 [M]$ | $C_i \cdot 10^2 [M]$ |
|---------|------------------------|--------------------|----------------------|
| 1b'     | 14.04                  | 5.95               | 15.9                 |
| 1a''    | 12.31                  | 5.22               | 15.6                 |
| 1a      | 12.44                  | 5.27               | 8.2                  |
| 1a      | 12.53                  | 5.31               | 8.3                  |

Für kinetische Messungen wurden nur die Linien 1a und 1b benutzt. Unter der Voraussetzung, daß 1b' und 1a'' die theoretische halbe Intensität von 1a haben, ergibt sich als Mittelwert der vier Messungen bei  $-18^\circ \text{C}$

$$C_{1a} = C_{1b} = (8.06 \pm 0.30) \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Die Messungen bei  $21$  und  $25^\circ \text{C}$  sind in den Tabellen G2 und G3 zusammengestellt. Bei diesen Temperaturen wird eine geringe Differenz in den Intensitäten von Tief- und Hochfeldlinien beobachtet. Sie ist nicht konstant bzw. wegen der beschriebenen Konzentrationsänderungen nicht genau zu bestimmen. Für die Auswertung wird ein Wert  $A_H/A_L = 1.1$  aus vielen Linien ermittelt, mit dem die in den letzten Spalten der Tabellen G2 und G3 angegebenen Absorptionsintensitäten  $A_S$  berechnet sind. Die Notwendigkeit dieser Abschätzung ergibt sich lediglich wegen der Änderungen der stationären Radikalkonzentration, die dazu führen, daß keine integrierten Signale von Hoch- und Tieffeldlinien bei wirklich gleicher Konzentration zu erhalten sind. Mit Gleichung (56) und  $F' = 1.12$  erhält man für die einzelnen Linien die folgenden Konzentrationen  $c$  und Eichfaktoren  $C_i$ :

| Linie i | $A_S [\text{Gauss}^2]$ | $c \cdot 10^6 [\text{M}]$ | $C_i \cdot 10^2 [\text{M}]$ | Mittelwert |
|---------|------------------------|---------------------------|-----------------------------|------------|
| 1b      | 13.19                  | 5.59                      | (10.3)                      |            |
| 1b      | 10.92                  | 4.63                      | ( 9.4)                      |            |
| 1b      | 8.77                   | 3.72                      | (10.3)                      |            |
| 1b      | 6.67                   | 2.83                      | 8.1                         | 8.10       |
| 1a      | 6.16                   | 2.61                      | 8.5                         |            |
| 1a      | 5.97                   | 2.53                      | 8.8                         |            |
| 1a      | 6.05                   | 2.57                      | (9.7)                       | 8.80       |
| 1a      | 6.56                   | 2.78                      | 9.1                         |            |
| 3b      | 8.80                   | 3.73                      | 3.90                        |            |
| 3b      | 9.60                   | 4.07                      | 4.32                        | 4.11       |
| 3a      | 7.93                   | 3.36                      | 4.65                        |            |
| 3a      | 6.62                   | 2.81                      | 4.25                        | 4.45       |

Bei der Beurteilung dieser Ergebnisse kommt man zu recht guten Übereinstimmungen, wenn man berücksichtigt, daß das Intensitätsverhältnis (ptp) der Linien 3 und 1 experimentell zu 2.0 ermittelt wurde. Auffallend ist, daß die Messungen an der Linie 1b so schlecht ausfallen. Dies dürfte teilweise daran liegen, daß dort zunächst versucht worden ist, das Triplet geschlossen zu integrieren. Als Kriterium zur Beurteilung einer bestimmten Absorptionsintensität eignet sich recht gut die in die Tabellen aufgenommene Größe

$$\frac{A(\text{ptp})_{\text{r G}}}{(\text{ptp})},$$

die den Quotienten von Absorptionsintensität und (ptp)-Liniengröße darstellt und bei gleichbleibender Linienform für eine Linie eine Konstante sein sollte. Die in der Zusammenfassung eingeklammerten Werte  $C_i$  wurden nach diesem Kriterium für die weitere Auswertung gestrichen. Aus den verbleibenden Werten werden schließlich für die bei kinetischen Messungen benutzten Linien i folgende Eichfaktoren  $C_i$  bei 21 bis 25 °C erhalten:

$$C_{1a} = 8.85 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{1b} = 8.11 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{3a} = 4.50 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

$$C_{3b} = 4.12 \cdot 10^{-2} \text{ M}$$

Ein Vergleich mit den Messungen bei  $-18^{\circ}\text{C}$  ergibt eine befriedigende Übereinstimmung. Die Abweichungen können eine Folge unterschiedlicher Linienbreiten bei verschiedenen Temperaturen sein, liegen aber sicherlich auch innerhalb der Fehlergrenzen. Bei der Auswertung der zeitaufgelösten Messungen werden bei Zimmertemperatur und bei  $3^{\circ}\text{C}$  die bei  $21$  bis  $25^{\circ}\text{C}$  bestimmten Eichfaktoren  $C_i$  benutzt. Die Messungen bei  $-18^{\circ}\text{C}$  und bei tieferen Temperaturen werden mit den bei  $-18^{\circ}\text{C}$  bestimmten Werten  $C_i$  ausgewertet.

#### D.2.1.2. Untersuchungen zur Terminationskinetik

##### D.2.1.2.1. Stationäre Messungen

Aus der Beobachtung der stationären Radikalkonzentration  $\bar{c}$  lassen sich deutliche Unterschiede erkennen für das Radikal I in der Mischung von Propanol/Aceton und für I in reinem Propanol. Bei der Bestrahlung mit voller Lichtintensität  $I_m$  ist für reinen Propanol die stationäre Radikalkonzentration  $\bar{c}_m$  etwa um den Faktor fünf kleiner. Dabei handelt es sich wegen der Küvettenverschmutzungen nur um einen Mittelwert. In weiteren Versuchen wurde die Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Photolyselichtstärke untersucht, indem diese mit Neutralfiltern verringert wurde. Als Meßgröße für die Konzentration wurde die (ptp)-Intensität einer ausgewählten Linie mit voller Lichtstärke  $I_m$ , dann bei reduziertem Licht I und schließlich wieder bei  $I_m$  registriert, um die Fehler infolge der zeitlichen Konzentrationsänderung klein zu halten. Die Ergebnisse in relativer Darstellung zeigt die Abbildung 23. Man erkennt einen deutlichen Unterschied zwischen beiden Lösungsmitteln. Ist Pyridin in reinem Propanol(-2) gelöst, kann mit der Lichtquelle nur Pyridin selbst angeregt werden. Es liegt also eine lineare Bildung (vgl. B.1.2.1.) von I vor, und die lineare Abhängigkeit der Konzentration  $\bar{c}$  von der Photolyseintensität I in der Abbildung 23a läßt nach Gleichung (6) auf eine Termination von I nach erster Ordnung schließen. Abb. 23a zeigt weiterhin, daß bei Gegenwart von Aceton die Abhängigkeit der Radikalkonzentration von der Lichtmenge viel geringer ist. In der Abb. 23b

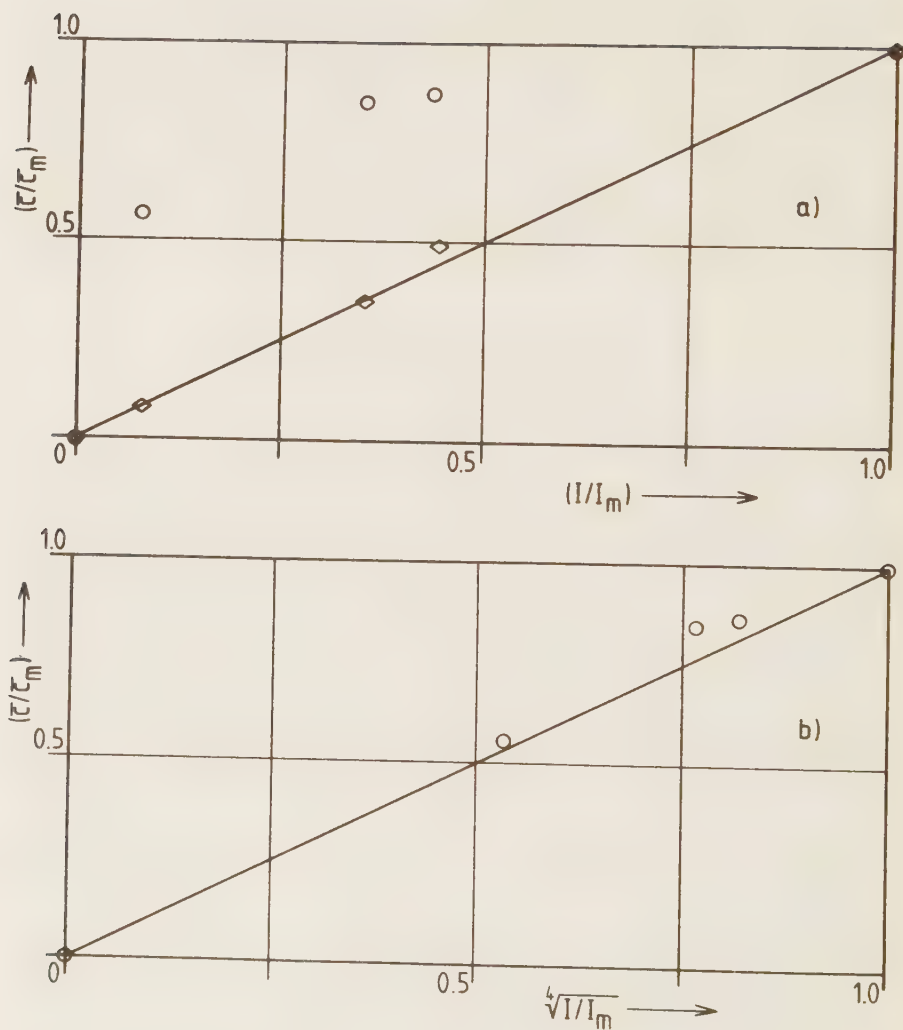


Abb. 23

Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration  $\bar{c}$  des 1-H-Pyridinylradikals von der Photolyseintensität  $I$  in relativer Darstellung

◇ 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)

○ 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

wurde eine Auftragung über der vierten Wurzel von I vorgenommen, die die Abhängigkeit näherungsweise richtig wiedergibt. Dies ist ein deutlicher Hinweis auf eine nichtlineare Bildung nach dem Modell in Abschnitt B.1.2.2. und eine Abreaktion nach zweiter Ordnung, wie sie von Gleichung (12) beschrieben wird.

Diese Messungen konnten durch quasi-stationäre Beobachtungen mit dem rotierenden Sektor (vgl. B.1.3.) bestätigt werden. Bei der Photolyse mit moduliertem Licht (Hell- zu Dunkelperiode  $r = 1:3$ ) wurde die (ptp)-Höhe einer Linie in Abhängigkeit von der Frequenz des rotierenden Sektors verfolgt. Bei reinem Propanol(-2) lag die Signalgröße und damit die Radikalkonzentration etwas unter 25% der Konzentration bei kontinuierlicher Bestrahlung. Es läßt sich keine Zunahme der Konzentration mit steigender Modulationsfrequenz erkennen, insbesondere überschreitet die Konzentration niemals die 25%-Grenze, was bei einer Abreaktion nach zweiter Ordnung entsprechend Gleichung (15) zu erwarten wäre. Bei einer Termination nach erster Ordnung ist dagegen der beobachtete Rückgang auf 25% zu erwarten. Der entsprechende Versuch bei Gegenwart von Aceton ergab eine deutliche Abhängigkeit der stationären Konzentration von der Sektorfrequenz, die allerdings nicht der einfachen Theorie (51) entspricht und daher nicht weiter verfolgt wurde. Auch dies ist wieder ein deutlicher Hinweis auf die nichtlineare Bildung von I in Gegenwart von Aceton und die daraus folgende Ungültigkeit des Ansatzes der Gleichung (14). Die geschilderten Ergebnisse werden gestützt durch die Beobachtung, daß das ESR-Signal von I in reinem Propanol(-2) sehr empfindlich auf die optimale Justierung des optischen Aufbaus reagiert, während bei Gegenwart von Aceton ein solcher Einfluß kaum zu merken ist.

Die stationären Messungen zeigen, daß in Aceton-haltigen Lösungen die Bildung des 1-H-Pyridinylradikals überwiegend über das  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal verläuft (vgl. Reaktionsfolge D1 bis D3 im einleitenden Abschnitt D.1.), während ohne Aceton die direkte Anregung des Pyridins (D4) mit anschließender H-Abstraktion (D5) vom Lösungsmittel zum Radikal führt.

## D.2.1.2.2. Zeitaufgelöste Messungen

### D.2.1.2.2.1. Untersuchungen in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

Bei Gegenwart von Aceton wurde für die Termination von Radikal I in allen Fällen eine Reaktion nach zweiter Ordnung bezogen auf I beobachtet. Das gilt außer für die anschließend dokumentierten Messungen auch für Untersuchungen mit kleineren Acetonanteilen und veränderten Pyridinkonzentrationen, die jedoch nicht quantitativ ausgewertet wurden. Eine der experimenteller Konzentrations-Zeit-Kurven zeigt die Abbildung 24 zusammen mit der Linearisierung für eine Reaktion nach zweiter Ordnung. Es liegen Ergebnisse für vier Temperaturen vor, die in den Tabellen G4a bis G4d zusammengestellt sind. Die verschiedenen Anfangskonzentrationen  $c_0$  ergeben sich als Folge der Küvettenverschmutzungen. In Abhängigkeit von der Temperatur werden die

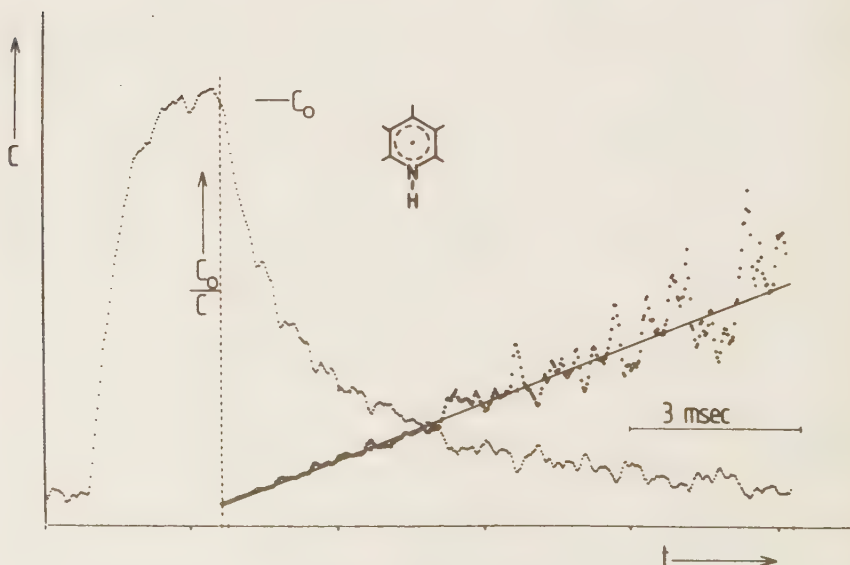


Abb. 24

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Radikal I in Propanol(-2)/Aceton (1:1) bei 3 °C; Mittelwert aus 15000 Messungen; Anfangskonzentration  $c_0 = 5.8 \cdot 10^{-6}$  M

folgenden Mittelwerte und mittleren Abweichungen erhalten, die nur die Streuungen der zeitaufgelösten Einzelmessungen berücksichtigen.

| T °C | $k_t \cdot 10^{-7} [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ | $\ln k_t / \text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ |
|------|-----------------------------------------------------|-------------------------------------------|
| 20   | $10.6 \pm 0.7$                                      | $18.48 \pm 0.07$                          |
| 3    | $8.4 \pm 0.3$                                       | $18.25 \pm 0.04$                          |
| -18  | $5.8 \pm 0.2$                                       | $17.88 \pm 0.03$                          |
| -42  | $3.5 \pm 0.1$                                       | $17.37 \pm 0.03$                          |

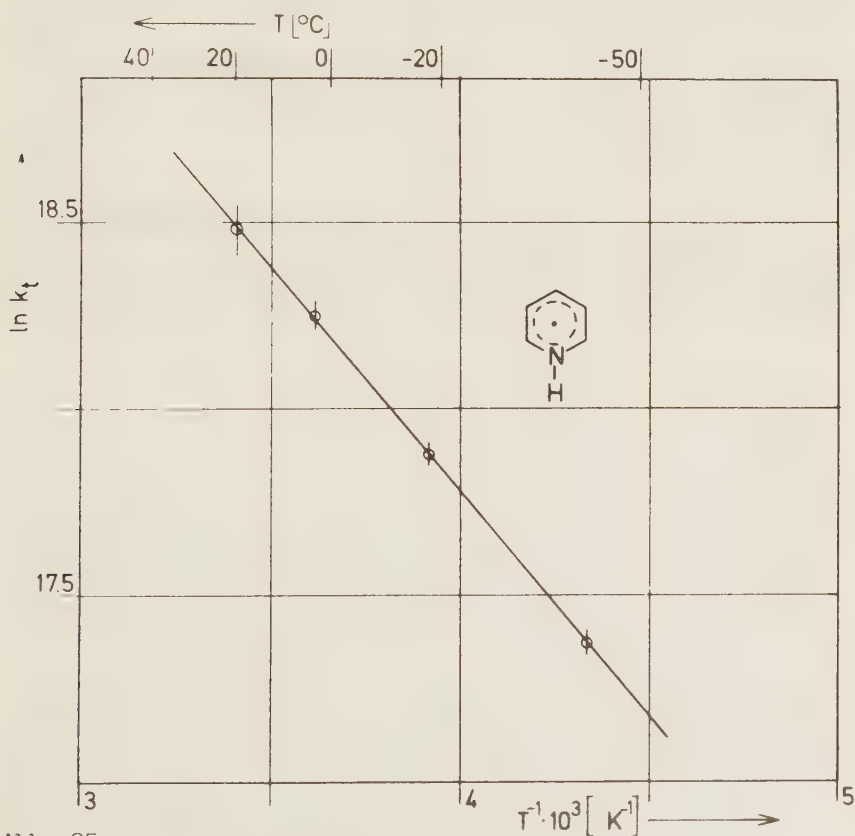


Abb. 25

Temperaturabhängigkeit der Terminationskonstante  $k_t$  des 1-H-Pyridinylradikals in einer Lösung von 5 Vol% Pyridin in gleichen Teilen Aceton und Propanol(-2)

Die Temperaturabhängigkeit der experimentellen Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  wurde in einer Arrhenius-Darstellung (Abb.25) aufgetragen. Aus dem Anstieg ergibt sich die Aktivierungsenergie zu 10.1 kJ/mol und der Frequenzfaktor aus dem Ordinatenabschnitt zu  $(0.64 \pm 0.04) 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Die hohe Güte dieser Ausgleichsgerade ist sicher ein Zufall, auch wenn man berücksichtigt, daß systematische Fehler in der Konzentrationsbestimmung und in kleineren Bereichen auch bei der Temperaturmessung in einer Arrhenius-Auftragung nur den Achsenabschnitt verändern. Für die experimentelle Terminationsgeschwindigkeit von Radikal I ergibt sich damit zusammenfassend

$$\left(\frac{d[I]}{dt}\right)_{\text{exp}} = -2 (0,64 \pm 0,04) 10^{10} \exp\left(-\frac{10,1 \pm 0,1 [\text{kJ/mol}]}{R T}\right) [I]^2$$

im Temperaturbereich  $233 < \frac{T}{K} < 293$ .

Für eine diffusionskontrollierte Reaktion wäre nach den Viskositätsmessungen im Abschnitt B.2.3. und der Temperaturabhängigkeit der nach Gleichung (33) berechneten Diffusionsgeschwindigkeitskonstante zu erwarten

$$\left(\frac{dc}{dt}\right)_{\text{diff}} = -2 \cdot 7,8 \cdot 10^{11} \exp\left(-\frac{12,0 [\text{kJ/mol}]}{R T}\right) c^2$$

im Temperaturbereich  $273 < \frac{T}{K} < 310$

Ein Vergleich mit den experimentellen Werten zeigt, daß die Reaktion vermutlich nicht diffusionskontrolliert ist.

#### D.2.1.2.2.2. Untersuchungen in reinem Propanol(-2)

Diese Messungen wurden begonnen, um zu prüfen, ob die höhere Viskosität der Aceton-freien Lösung (vgl. Abb.1) einen reduzierenden Einfluß auf die Terminationsgeschwindigkeit hat. Es war daher sehr überraschend, daß trotz geringerer stationärer Radikalkonzentration erheblich kleinere Halbwertszeiten beobachtet wurden. In der Abbildung 26 ist das Ergebnis einer kinetischen Messung dargestellt. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis

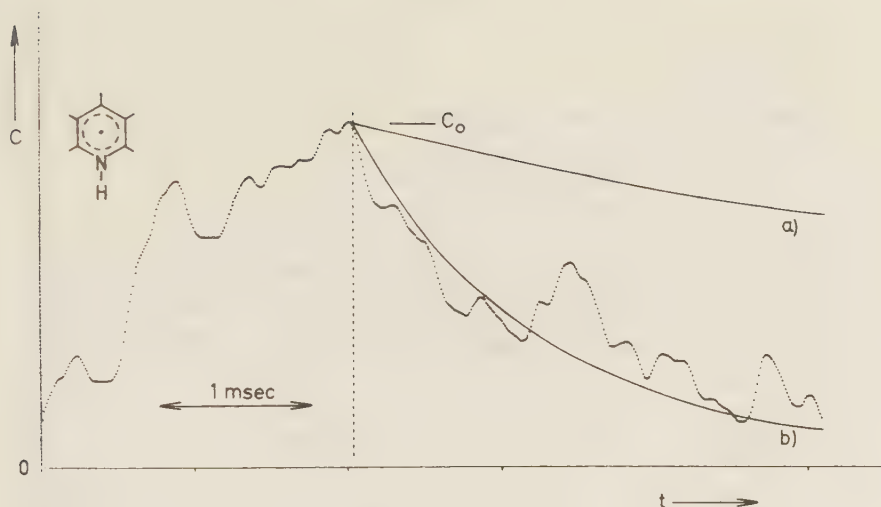


Abb. 26

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Radikal I in Propanol(-2) bei 14 °C; Mittelwert aus 60000 Messungen; 10  $\mu\text{sec}$ /Punkt; Kurve a) wurde berechnet mit  $c_0 = 6.3 \cdot 10^{-7}$  M und  $k_t = 9.7 \cdot 10^7$  M $^{-1}$  sec $^{-1}$ , Kurve b) zusätzlich mit  $k_1 = 700$  sec $^{-1}$ . (vgl. Gleichung (66) und Erläuterungen im Text)

erlaubt keine eindeutigen Aussagen über Reaktionsordnung und -geschwindigkeit. Zum Vergleich ist die Konzentrations-Zeit-Kurve eingezeichnet, die sich für eine Abreaktion nach zweiter Ordnung mit der bei Gegenwart von Aceton ermittelten Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  ergeben würde. Man erkennt unmittelbar, daß trotz der höheren Viskosität des Propanol(-2) eine schnellere Abreaktion erfolgt. Aus den stationären Beobachtungen (siehe D.2.1.2.1.) ergibt sich für die Termination von I in Propanol(-2) eine Reaktion nach erster Ordnung. Daher wurde aus den experimentellen Abklingkurven eine Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  für eine Abreaktion erster Ordnung ermittelt. Dabei wurde eine parallele Reaktion nach zweiter Ordnung mit der in Gegenwart von Aceton bestimmten Geschwindigkeitskonstante  $k_t$  angenommen. Die Beziehung für die Termination von I lautet also

$$-\frac{dc}{dt} = k_1 c + 2k_t c^2 = (k_1 + 2k_t c) c \quad (66)$$

$k_t$  und  $c$  sind bekannt<sup>§</sup>;  $k_1$  ergibt sich durch Anpassung an etwa zehn experimentelle Kurven zu

$$k_1 = (7 \pm 2) \cdot 10^2 \text{ sec}^{-1} \quad \text{bei } 14^\circ \text{C}$$

Eine mit diesen Werten berechnete Abklingkurve ist in der Abbildung 26 in das experimentelle Ergebnis hineingezeichnet. Dort ergibt sich mit der Anfangskonzentration zu Beginn der Dunkelperiode  $c_0 = 6.3 \cdot 10^{-7} \text{ M}$

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{c_0} = (700 + 122) c_0$$

d.h. die Reaktion erster Ordnung überwiegt bereits zu Beginn und nimmt dann in ihrer relativen Bedeutung weiter zu. Für ein typisches Experiment in Propanol/Aceton ergibt sich hingegen, falls auch hier die Reaktion erster Ordnung auftritt,

$$-\left(\frac{dc}{dt}\right)_{c_0} = (700 + 600) c_0$$

Beide Reaktionen sollten also zu Beginn etwa die gleiche Bedeutung haben. Da aber die Experimente in allen Fällen bei Gegenwart von Aceton einen guten Verlauf nach zweiter Ordnung zeigen, muß man annehmen, daß dann die Reaktion erster Ordnung nicht oder zumindest mit erheblich geringerer Geschwindigkeit abläuft. In Propanol(-2) kann dagegen die Reaktion zweiter Ordnung praktisch vernachlässigt werden, und die Termination von I kann formuliert werden als

$$\frac{d[I]}{dt} = - (700 \pm 200) [I] \quad \text{bei } 14^\circ \text{C}$$

Wegen des schlechten Signal-Rausch-Verhältnisses und der

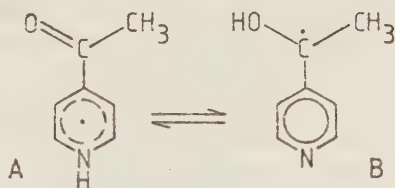
---

§ Zur Bestimmung der Konzentration wurden die Eichfaktoren der Aceton-haltigen Lösungen benutzt; dies ist gerechtfertigt, weil die genauen Konzentrationen für die Ermittlung von  $k_1$  nicht nötig sind.

daraus folgenden großen Fehlerbreite wurde die Aktivierungsenergie für diesen Prozeß nicht ermittelt.

### D.2.2. Das 4-Acetyl-1-H-Pyridinylradikal (II)

Das ESR-Spektrum dieses Radikals wurde bei der Photolyse von jeweils 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2)/Aceten (90/10 Vol%) und in reinem Propanol(-2) beobachtet. Die Abbildung 27 zeigt ein Spektrum von II und dient zur Bezeichnung der Merklinien. Die relative Intensität des Spektrums bezogen auf die Intensität 1 der Außenlinien berechnet sich zu  $I_S = 3 \cdot 2^8 = 768$ . Für die Kopplungskonstanten wurde eine relativ große Abhängigkeit vom Lösungsmittel beobachtet (89). Nach der Spektreninterpretation von W.Kieslich (89) liegt II als 1-H-Pyridinylradikal (A) und nicht in der tautomeren Form eines Ketylradikals (B) vor:



Die photolytischen Folgeprodukte erschwerten auch hier die quantitativen Messungen. Die Filmbildung an der Küvettenwand ist nicht so stark wie bei I; aber es fällt ein feinkristalliner Niederschlag aus, der das Nadelventil verstopft und die Regelung der Strömungsgeschwindigkeit erheblich beeinträchtigt. Für alle Untersuchungen konnte die Küvette(2) in der Temperiereinrichtung eingesetzt werden.

#### D.2.2.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration für II

Trotz des recht guten Signal-Rausch-Verhältnisses der Spektren und der -wie sich ergab- relativ hohen stationären Radikalkonzentration war die Bestimmung der absoluten Konzentration schwierig und relativ ungenau. Die geschlossene Integration des gesamten Spektrums ergab sehr unbefriedigende Resultate. Deshalb wurden wie beim Radikal I Einzellinien zur Integration

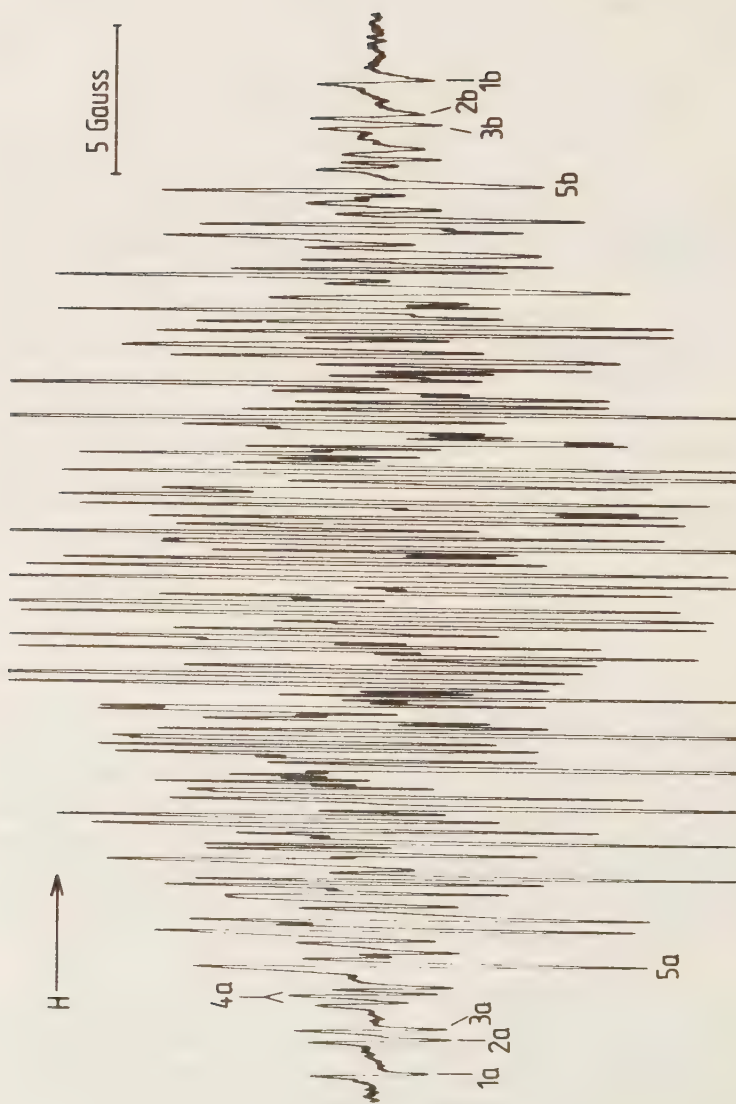


Abb. 27

ESR-Spektrum des 1-H-4-Acetylpyridinylradikals (II) zur Kennzeichnung der Meßlinien; photoly-  
siert wurde eine Lösung von 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2) bei Raumtemperatur

herangezogen. Dazu sind nur die Außenlinien 1a, 1b und die benachbarten Linien 2a, 3a bzw. 2b, 3b geeignet, die alle die relative Intensität 1 haben.

Unter allen Bedingungen war zu beobachten, daß die (ptp)-Intensitäten im Hochfeld deutlich niedriger sind als bei tiefem Feld. Eine Betrachtung der normierten Absorptionsintensitäten  $A_i$ , also der Flächen der Einzellinien, zeigt jedoch bei Messungen in Propanol(-2)/Aceton bei 28 °C und -10 °C, sowie in reinem Propanol(-2) als Lösungsmittel bei 28 °C keinen eindeutigen Intensitätseffekt. Die kleinere (ptp)-Höhe wird durch eine größere Linienbreite im Hochfeldteil kompensiert. Unter diesen Bedingungen wurden daher die Absorptionsintensitäten der Spektren  $A_g$  und die Eichfaktoren  $C_i$  ohne Korrekturen für jede Einzelmessung einer Linie ermittelt (siehe dazu die Tabellen G5 und G6).

Bei den Untersuchungen in Propanol bei 15 °C ergeben sich dagegen deutliche Unterschiede der Absorptionsintensitäten (vgl. Tabelle G6b), so daß hier in die Berechnung der Eichfaktoren ein Verhältnis von Hoch- und Tieffeld  $A_H/A_L = 1/1.2$  eingeht. Die gleiche Korrektur wurde wegen ähnlicher Linienformen auch für die Eichmessungen bei -9 °C übernommen, da hier nur Integrationen bei der Außenlinie 1a vorliegen.

Alle erhaltenen Eichfaktoren  $C_i$  sind in der Tabelle 14 zusammengefaßt. Die Werte zeigen eine deutliche Abhängigkeit von Temperatur und Lösungsmittel, die unmittelbar erklärt, daß die Auswertung kinetischer Messungen nur sinnvoll ist mit Eichfaktoren, die unter gleichen Bedingungen ermittelt worden sind. In der Tabelle 14 finden sich auch Eichfaktoren für die Linien 5 und 4, die aus den Werten der Linien 1, 2 und 3 berechnet wurden. Es zeigte sich nämlich bei den zeitaufgelösten Untersuchungen, daß das Signal-Rausch-Verhältnis bei Messungen an Linien der Intensität 1 so gering ist, daß sich die notwendigen Meßzeiten zu sehr erhöhen. Es mußte daher an den Linien 5 oder 4 gemessen werden, die leider keine Einzellinien sind, sondern durch Überlagerungen gebildet werden. Da weiter Linienbreiten und Kopplungskonstanten von Temperatur und Lösungsmittel abhängen, ist die Umrechnung von Eichfaktoren verschiedener Linien nur mit den empirischen (ptp)-Intensitätsverhältnissen möglich. Die Bestimmung wurde anhand aller vorhandenen Teilspektren für

| Lösungs-<br>mittel | T °C | C <sub>2a=3a</sub> | C <sub>1a</sub> | C <sub>5a</sub> | C <sub>4a</sub> | C <sub>2b=3b</sub> | C <sub>5b</sub> |
|--------------------|------|--------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------------------|-----------------|
| A                  | 28   | .89±.09            |                 | .43±.04         |                 | 1.34±.19           | .63±.09         |
| A                  | 15   | .95±.14            | .95±.14         | .45±.07         |                 | 1.11±.13           | .56±.07         |
| A                  | -9   |                    | 1.46±.32        | .69±.15         |                 |                    |                 |
| B                  | 28   | .76±.10            |                 | .25±.03         |                 | 1.2 ± .3           |                 |
| B                  | -10  |                    | 1.27±.17        |                 | .86±.11         |                    |                 |

Tabelle 14

Eichfaktoren  $C_i$  [M] für das Radikal II in Propanol(-2) A und in Aceton/Propanol (1:9) B. Die Eichfaktoren  $C_{4a}$ ,  $C_{5a}$  und  $C_{5b}$  wurden indirekt aus den anderen Faktoren bestimmt (siehe Text).

die angegebenen Temperaturen und Lösungen durchgeführt. Sie stellt eine relativ große Fehlerquelle dar, war aber nicht zu umgehen, da die Linien 4 und 5 sich wegen ihrer Nachbarlinien nicht einzeln integrieren lassen.

#### D.2.2.2. Stationäre Beobachtungen

Durch Zugabe von Aceton zu einer Lösung von 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2) wird das stationäre ESR-Signal von II verkleinert. Eine geringe Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit kann diese Abnahme nahezu kompensieren. Der Einfluß der Photolyseintensität auf die Radikalkonzentration ist hingegen gering. Bei der Bestrahlung in reinem Propanol(-2) erhält man durch Verringerung des Photolyselichtes auf 50%<sup>S</sup> und weiter auf 33%<sup>S</sup> sogar einen leichten Anstieg der stationären Radikalkonzentration um etwa 10%. Erst bei einer Reduzierung auf 10%<sup>S</sup> der vollen Lichtstärke wird ein geringer Rückgang der Radikalkonzentration um 25% beobachtet. Diese Messungen mit Neutralfiltern werden bestätigt durch die Beobachtung, daß nach dem Einschalten des rotierenden Sektors ( $r = 3:1$ ; Reduzierung der

---

<sup>S</sup> Es handelt sich hierbei um die nominellen optischen Dichten der verwendeten Filter; die genauen Werte sind von der Wellenlänge abhängig.

Lichtmenge auf 25%) nur eine geringfügige Konzentrationsabnahme auftritt. Dies bedeutet, daß hier ein komplexes photochemisches System vorliegen muß, über das mit solch einfachen Messungen keine Aussagen gewonnen werden können, obwohl zunächst nur 4-Acetylpyridin photolytisch angeregt werden kann. Eine einfache Erklärung der Beobachtungen liefert die Annahme, daß das Radikal II selbst photolytisch zerstört werden und nicht nur in einer Dunkelreaktion abreagieren kann. Weiter sind Folgeprodukte zu bedenken, die in den hier allein verfolgten Primärschritt zu II eingreifen können. So wurde beobachtet (111), daß das entstandene Pinakol angeregt wird und durch Energieübertragung die Bildung von II sensibilisiert. In dem verwendeten Acetylpyridin (leicht braun gefärbt) sind möglicherweise Verunreinigungen, die ebenfalls einen Einfluß auf die Abhängigkeit der stationären Konzentration des Radikals von der Lichtintensität haben können.

#### D.2.2.3. Zeitaufgelöste Messungen der Terminationskinetik

Bei allen registrierten Konzentrations-Zeit-Kurven wird mit und ohne Aceton eine Termination von II nach zweiter Ordnung beobachtet. Ein Beispiel einer solchen Messung zeigt die Abb. 28. Die Einzelergebnisse für die verschiedenen Temperaturen sind in den Tabellen G7 und G8 zusammengestellt. Es sind hier nur solche Messungen aufgenommen, für die Eichfaktoren unter gleichen Bedingungen (maximale Abweichung der Temperatur 2 Grad) bestimmt worden sind. Die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen  $c_0$  sind in erster Linie eine Folge von Küvettenverschmutzungen. Als Mittelwerte ergeben sich für die beiden untersuchten Lösungsmittel und die verschiedenen Temperaturen die folgenden Terminationskonstanten für das Radikal II :

| Lösungsmittel | T °C | $k_t \cdot 10^{-6} [M^{-1} \text{sec}^{-1}]$ | $\ln k_t / [M^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|---------------|------|----------------------------------------------|--------------------------------------|
| Propanol(-2)  | -9   | $2.75 \pm 0.25$                              | $14.83 \pm 0.10$                     |
| Propanol(-2)  | 15   | $4.99 \pm 0.80$                              | $15.42 \pm 0.10$                     |
| Propanol(-2)  | 26   | $6.95 \pm 0.33$                              | $15.75 \pm 0.10$                     |
| Prop./Aceton  | -10  | $2.74 \pm 0.35$                              | $14.82 \pm 0.10$                     |
| Prop./Aceton  | 26   | $6.84 \pm 0.77$                              | $15.74 \pm 0.10$                     |

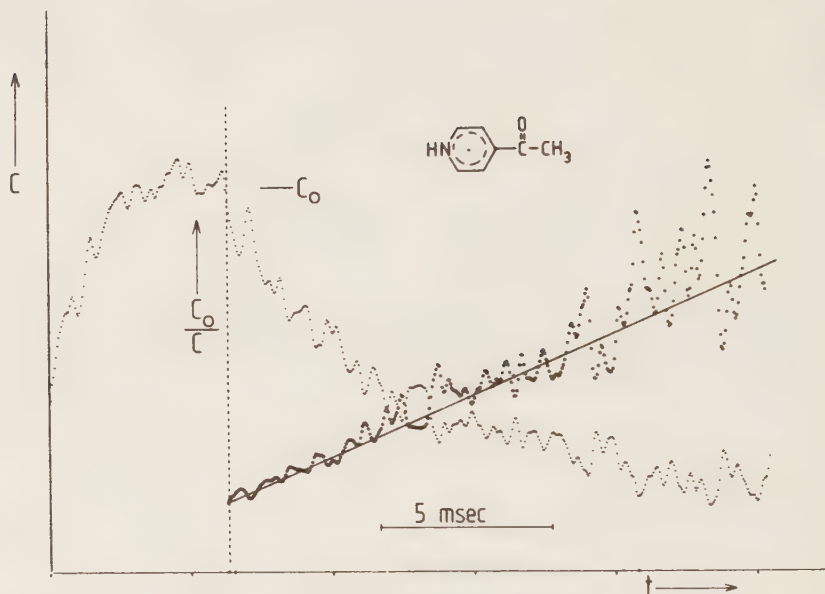


Abb. 28

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Radikal II in Aceton/Propanol(-2) (1:9) bei 26 °C; Mittelwert aus 15000 Messungen; Anfangskonzentration  $c_0 = 1.70 \cdot 10^{-5} \text{ M}$

Die angegebenen Standardabweichungen ergeben sich aus den Streuungen der Abklingkurven und berücksichtigen nicht die in die Konzentrationsbestimmung eingehenden Fehler. Die Werte sind in der Abbildung 29 in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Die Meßpunkte liegen überraschend gut auf einer Geraden, was wiederum die relativen Änderungen der Eichfaktoren bestätigt. Die Aktivierungsenergie ergibt sich aus der Steigung zu  $16.6 \pm 0.6 \text{ kJ/mol}$ , der Achsenabschnitt zu  $(0.55 \pm 0.20) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Der Wert der Aktivierungsenergie liegt damit zumindest für reinen Propanol(-2) unter der Aktivierungsenergie der Diffusion. Die Geschwindigkeitskonstanten der Termination sind erheblich niedriger als für einen diffusionskontrollierten Prozess (vgl. B.2.3.) und über eine Zehnerpotenz niedriger als beim unsub-

stituiertem Radikal I. Weiter fällt die sehr gute Übereinstimmung der Reaktionsgeschwindigkeit in den beiden Lösungszusammensetzungen auf, die ebenfalls darauf hindeutet, daß die Diffusion nicht geschwindigkeitsbestimmend ist. Zwar wird ein 10%-iger Acetonanteil die Struktur des Lösungsmittels nicht völlig ändern; die deutlichen Abweichungen von Linienbreite und Kopplungskonstanten zeigen aber, daß sich die Umgebung des abreagierenden Radikals dabei durchaus ändert. Die Messungen der Abb. 1 lassen außerdem erkennen, daß schon kleine Mengen Aceton die relativ große Viskosität des Propanol(-2) beträchtlich verringern.

Für die experimentelle Terminationsgeschwindigkeit von Radikal II ergibt sich zusammenfassend

$$\left( \frac{d[II]}{dt} \right)_{\text{exp}} = -2 (0,55 \pm 0,20) \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{16,6 \pm 0,6 [\text{kJ/mol}]}{R T}\right) [II]^2$$

im Temperaturbereich  $260 < \frac{T}{\text{K}} < 300$ .

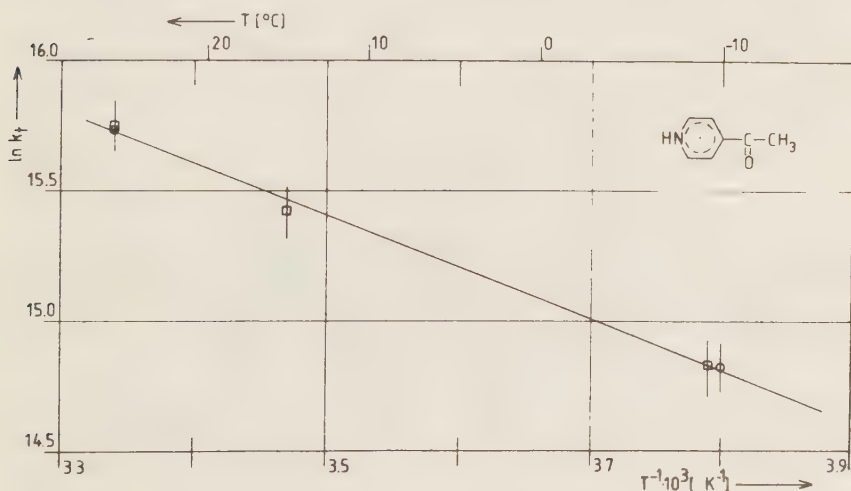


Abb. 29

Temperaturabhängigkeit der Terminationsgeschwindigkeitskonstante  $k_t$  für das Radikal II. Die Lösungen enthalten 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2) □ bzw. in Propanol(-2)/Aceton (90/10 Vol%) ○.

D.2.3. Die 1-H-Isonicotinsäureradikale  $\text{HPy-COOH}$  (IIIa) und  $\text{HPy-COO}^-$  (IIIb)

ESR-Spektren dieser Radikale wurden bei der Photolyse von Isonicotinsäure in Propanol(-2) und in Propanol(-2)/Wasser (50/50 Vol%) erhalten. Bei der wasserhaltigen Lösung wurde durch Zusatz von NaOH oder HCl der pH-Wert verändert. Da sich die Ergebnisse in den beiden Lösungsmitteln stark unterscheiden, sollen sie im folgenden getrennt dargestellt werden.

D.2.3.1. Das Radikal IIIa in Propanol(-2)

Wegen der geringen Löslichkeit der Isonicotinsäure konnten nur sehr kleine Konzentrationen eingesetzt werden (ca. 0.5 mM). Es wird trotzdem ein sehr intensives ESR-Spektrum erhalten, wie es die Abbildung 30 zur Definition der Meßlinien zeigt. Diese Angaben gelten streng genommen nur für die bei der Aufnahme des abgebildeten Spektrums herrschende Raumtemperatur. Die Linienbreiten sind stark von der Temperatur abhängig, so daß bei tie-

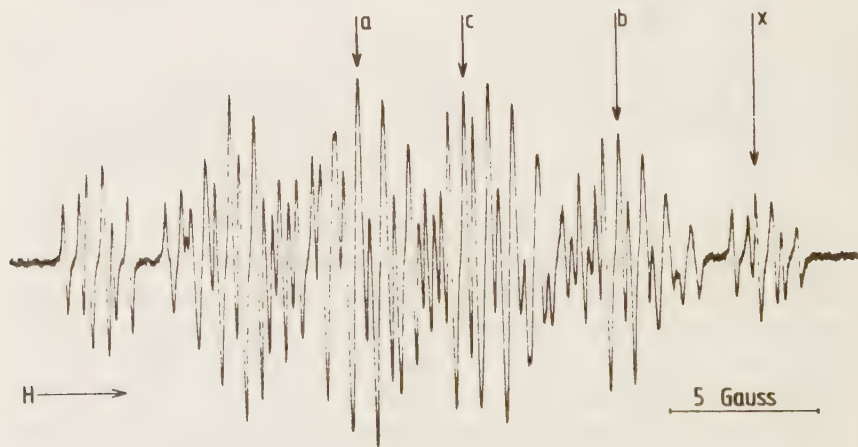


Abb. 30

ESR-Spektrum des Isonicotinsäureradikals IIIa bei einer stationären Radikalkonzentration von etwa  $3 \cdot 10^{-5}$  M in Propanol(-2) bei Raumtemperatur;  $H_m = 0.125$  Gauss,  $G = 6.3 \cdot 10^3$ , Mikrowellenleistung 0.5 mWatt

feren Temperaturen die Zahl der Linien erheblich kleiner wird. Die relative Intensität des Spektrums in Abb.30 bezogen auf die Intensität 1 der Außenlinien ist  $I_g = 3 \cdot 2^6 = 192$ . Die stationäre Radikalkonzentration wird für die weitere Auswertung nicht benötigt. Sie wurde zu Vergleichszwecken dennoch ermittelt und beträgt bei Raumtemperatur  $\bar{c} \approx 3 \cdot 10^{-5}$  M. Alle Untersuchungen wurden mit der Küvette(2) in der Temperiereinrichtung durchgeführt.

#### D.2.3.1.1. Stationäre Beobachtungen

Die Abhängigkeit der stationären Konzentration des Radikals IIIa von der Photolyseintensität ist etwa die gleiche wie die beim Radikal II. Zunächst nimmt die Konzentration mit abnehmender Lichtintensität zu. Gelangen nur noch 10% des Lichtes auf die Probe, wird schließlich ein Signal erhalten, das etwa 20% kleiner ist als das bei vollem Licht  $I_m$ . Entsprechend wird bei Lichtabschwächung auf 25% von  $I_m$  mit dem rotierenden Sektor eine Zunahme der stationären Radikalkonzentration beobachtet. Wie bei II muß also auch beim Radikal IIIa in Propanol(-2) ein komplexes photochemisches System vorliegen, das mit den einfachen Modellen in B.1.2.1. und B.1.2.2. nicht zu beschreiben ist. Eine Zugabe von Aceton verringert die Signalintensität. Dies kann wie bei II zum Teil durch eine höhere Strömungsgeschwindigkeit kompensiert werden.

#### D.2.3.1.2. Zeitaufgelöste kinetische Messungen

Wegen der großen Lebensdauer von IIIa mußte für die Unterbrechung des Photolyselichtes der Photoverschluß eingesetzt werden. Außerdem wurde während der Registrierung einer Signal-Zeit-Kurve die Strömung der Lösung unterbrochen, um zu verhindern, daß die Radikale während ihrer Lebensdauer das Volumen des Leuchtflecks verlassen. Die Abbildung 31 zeigt das Ergebnis von zwei zeitaufgelösten Messungen bei unterschiedlicher Belichtungsdauer. Auffallend ist der verzögerte Anstieg des Signals, der vermutlich auf Verunreinigungen (eventuell Restsauerstoff) zurückzuführen ist, die zunächst verbraucht sein müssen, bevor sich eine hohe Konzentration von IIIa aufbauen kann. Die schnelle Konzentrationsabnahme zu Beginn der Dunkelperiode in

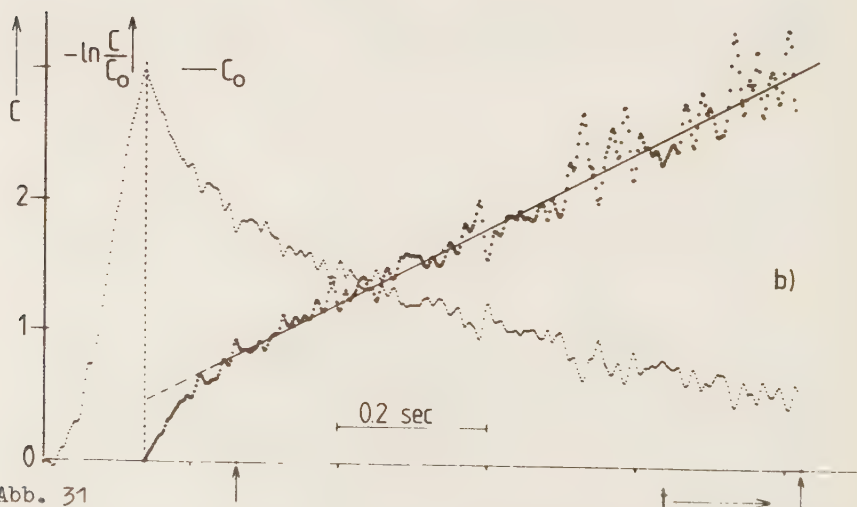
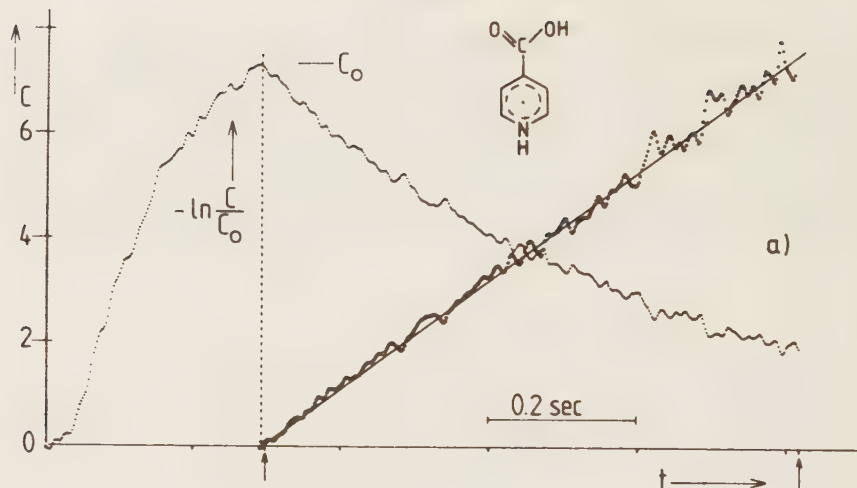


Abb. 31

Konzentrations-Zeit-Kurven für das Radikal IIIa in Propanol(-2) bei 24 °C mit verschiedenen Belichtungszeiten:

a) 1/4 sec; Mittelwert aus 8 Messungen;  $k = 1.85 \text{ sec}^{-1}$ .

b) 1/8 sec; Mittelwert aus 16 Messungen;  $k = 1.63 \text{ sec}^{-1}$ .

Die Radikalkonzentration ist in relativen, für beide Kurven gleichen Einheiten angegeben; die Pfeile geben den für die Ermittlung der Geschwindigkeitskonstanten benutzten Bereich an.

Abbildung 31b wäre dann damit zu erklären, daß innerhalb der kurzen Belichtungszeit die Verunreinigungen nicht vollständig verbraucht worden sind und zunächst in einer schnellen Reaktion mit IIIa abreagieren. Abgesehen von solchen Störungen wurde für die Termination von IIIa in Propanol(-2) eine Reaktion nach erster Ordnung bezogen auf das Radikal beobachtet. Die Einzelergebnisse für vier verschiedene Temperaturen zeigt die Tabelle G9. Eine Zusammenfassung der Mittelwerte mit den Standardabweichungen ergibt folgendes Bild :

| $T\text{ }^{\circ}\text{C}$ | $k[\text{sec}^{-1}]$ | $\ln k/[\text{sec}^{-1}]$ |
|-----------------------------|----------------------|---------------------------|
| 23                          | $2.6 \pm 0.2$        | $0.96 \pm 0.07$           |
| 9                           | $1.8 \pm 0.3$        | $0.59 \pm 0.15$           |
| -8                          | $0.9 \pm 0.1$        | $-0.12 \pm 0.11$          |
| -37                         | $0.46 \pm 0.06$      | $-0.78 \pm 0.12$          |

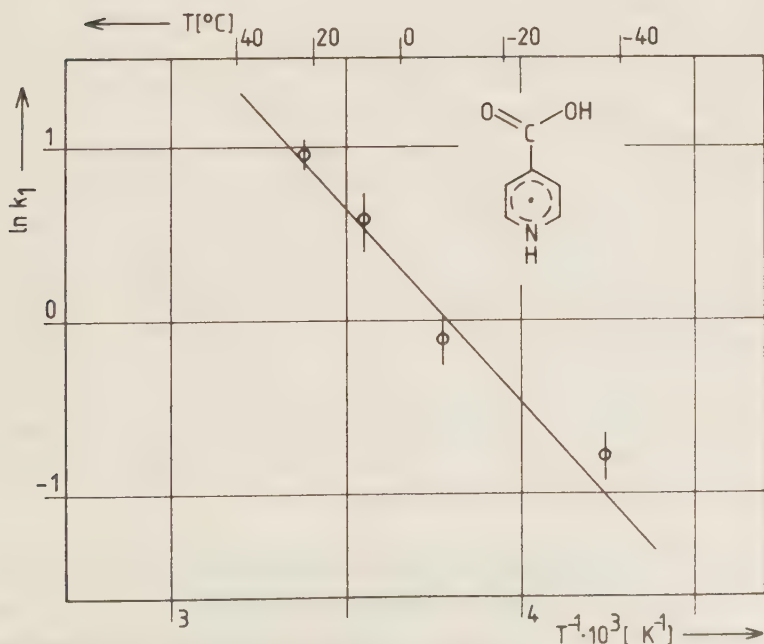


Abb. 32

Arrhenius-Darstellung für die Terminationskonstante  $k_1$  des Isonicotinsäureradikals IIIa in Propanol(-2)

Bei der Betrachtung dieser Ergebnisse sollte man bedenken, daß durch das gepulste Zuströmen frischer Lösung und die lange Belichtungsdauer des Photoverschlusses die Meßtemperatur viel schwieriger konstant zu halten ist als unter den quasi-stationären Bedingungen des rotierenden Sektors und der kontinuierlich strömenden Lösungen. Unter diesen Voraussetzungen ergibt die Arrhenius-Darstellung der Meßwerte (Abb. 32) ein durchaus befriedigendes Bild. Aus der Ausgleichsgerade erhält man für die Termination nach erster Ordnung eine Aktivierungsenergie von  $16.6 \pm 2.0$  kJ/mol und einen Frequenzfaktor  $(2.3 \pm 4.5) \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ . Die Aktivierungsenergie liegt damit unter der für die Diffusion in Propanol(-2) nach den Ergebnissen in Abschnitt B.2.3.

#### D.2.3.2. Die Radikale IIIa und IIIb in Propanol(-2)/Wasser

Für die Untersuchungen der pH-Abhängigkeit wurden Lösungen gewählt, die 50 Vol% Wasser enthalten, um so einen besser definierten pH-Wert mit der Glaselektrode messen zu können. Die Messungen wurden mit einem pH-Meter (Knick Typ 62) durchgeführt, das zuvor mit wässrigen Standardpufferlösungen geeicht worden war. Es wurden jeweils 16 mM Isonicotinsäure eingesetzt, und durch Zusatz von NaOH oder HCl wurde der pH-Wert eingestellt. Die Lösungen waren also nicht gepuffert, abgesehen von einer schwachen Pufferkapazität durch die Isonicotinsäure selbst. Die Spektren beider Radikale sehen bei unterschiedlichen pH-Werten sehr verschieden aus (siehe die Abbildungen 33 bis 40). Für die relativen Intensitäten der Spektren bezogen auf die Intensität 1 der Außenlinien erhält man bei IIIa  $I_S = 3 \cdot 2^6 = 192$  und bei IIIb  $I_S = 3 \cdot 2^5 = 96$ . Alle Untersuchungen wurden bei 24 °C wegen des hohen Wassergehaltes der Lösungen in der Küvette(3) ohne die Temperiereinrichtung durchgeführt.

#### D.2.3.2.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration für IIIa und IIIb bei verschiedenen pH-Werten

Weil beide Radikale eine starke Abhängigkeit der Linienbreiten von der Säure- bzw. Basenkonzentration zeigen, mußten für alle pH-Werte getrennte Eichmessungen durchgeführt werden. Bei den

hohen Elektrolytkonzentrationen ist wegen der großen Linienbreiten die geschlossene Integration des gesamten Spektrums der einzig mögliche Weg. In den anderen Fällen wurden zum Teil beim Anionradikal IIIb die äußeren Triplets, beim Neutralradikal IIIa die äußeren Gruppen von sechs Linien zur Integration herangezogen. Da bei einigen Konzentrationsbestimmungen beide Verfahren unter gleichen Bedingungen benutzt wurden, ist hier ein direkter experimenteller Vergleich gegeben.

Die Einzelergebnisse für die verschiedenen pH-Werte sind in den Tabellen G10 bis G14 zusammengefaßt, die dazugehörigen Spektren mit den Integrationen zeigen die Abbildungen 33 bis 40. Für das Radikal IIIa ohne Gegenwart von HCl wurden die sechs Außenlinien jeweils abwechselnd im Hoch- und Tieffeldteil des Spektrums integriert. Die Ergebnisse (Tabelle G10) zeigen, daß die deutlich geringere (ptp)-Intensität der Hochfeldlinien mit einer größeren Linienbreite verbunden ist, so daß keine Korrektur der Absorptionsintensitäten notwendig ist. Für die Integration bei Gegenwart von Säure wurden die ganzen Spektren benutzt. Der optische Eindruck der Ergebnisse (vgl. Abb. 34 bis 37) ist sehr gut; das gleiche gilt für die Reproduzierbarkeit. Daher waren jeweils nur zwei bis drei Integrationen nötig. Da die Spektren keine größeren Feldbereiche ohne Signal aufweisen, ist die absolute Güte der Integrationen schwer zu beurteilen. Insbesondere wären breite Störsignale, wie sie beim Radikal I beobachtet wurden, nur zu erkennen, wenn sie einen anderen g-Faktor haben als das untersuchte Radikal. Die guten und reproduzierbaren Ergebnisse gestatten jedoch den Schluß, daß solche Fehler nicht erheblich sein können.

Bei der Konzentrationsbestimmung für das Anionradikal IIIb in Gegenwart von 20 mM NaOH wurden sowohl die geschlossenen Spektren (Abb. 38a) als auch die äußeren Triplets (Abb. 38b) integriert. Die Zusammenfassung in Tabelle G12 zeigt, daß bei der geschlossenen Integration des Spektrums größere normierte Absorptionsintensitäten erhalten werden als aus den Einzellinien. Dies dürfte nach der Absorptionskurve in Abbildung 38a auf ein dem Spektrum von IIIb in der Mitte unterlagertes Signal zurückzuführen sein. Die Abweichungen liegen bei 20%, während bei gleichartigen Messungen Streuungen von etwa 10% üblich sind.

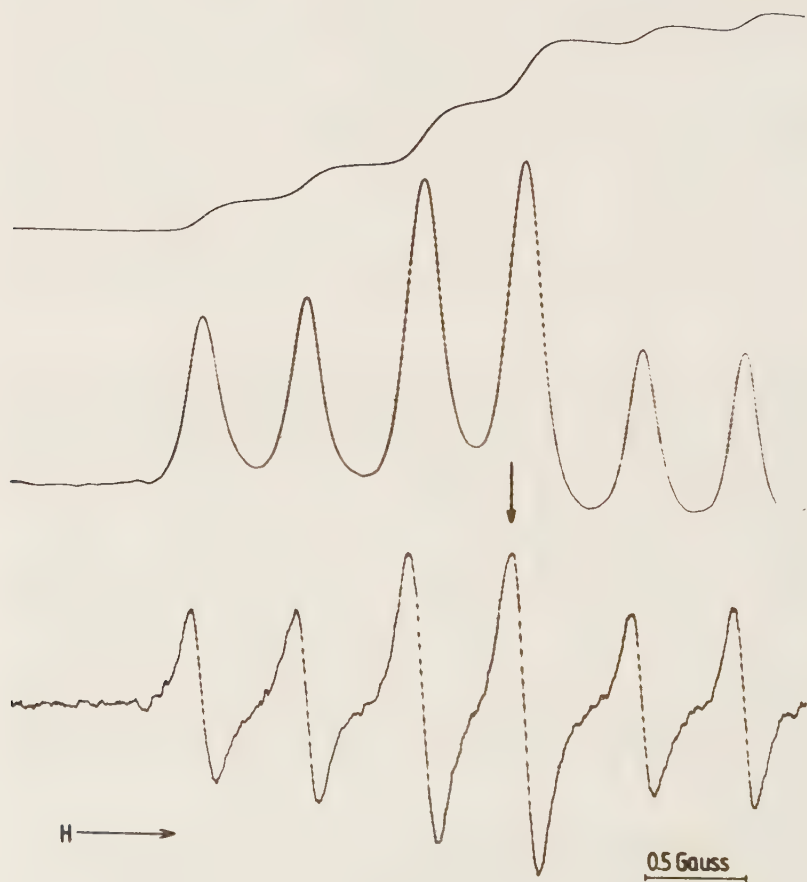


Abb. 33

Integration der 6 Außenlinien des Spektrums vom Radikal IIIa im Tieffeldteil;  $H_m = 0.125$  Gauss,  $G = 8 \cdot 10^3$ , Mikrowellenleistung 2 mWatt,  $s_1 = 2^{-1}$ ,  $s_2 = 2^{-5}$

Lösung: 16 mM Isonicotinsäure in Propanol(-2)/Wasser



Abb. 34

Integration des ESR-Spektrums vom Radikal IIIa

$H_m = 0.2$  Gauss,  $G = 1.25 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 5 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-3}$ ,  $s_2 = 2^{-7}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 5 mM  
HCl in Propanol(-2)/Wasser

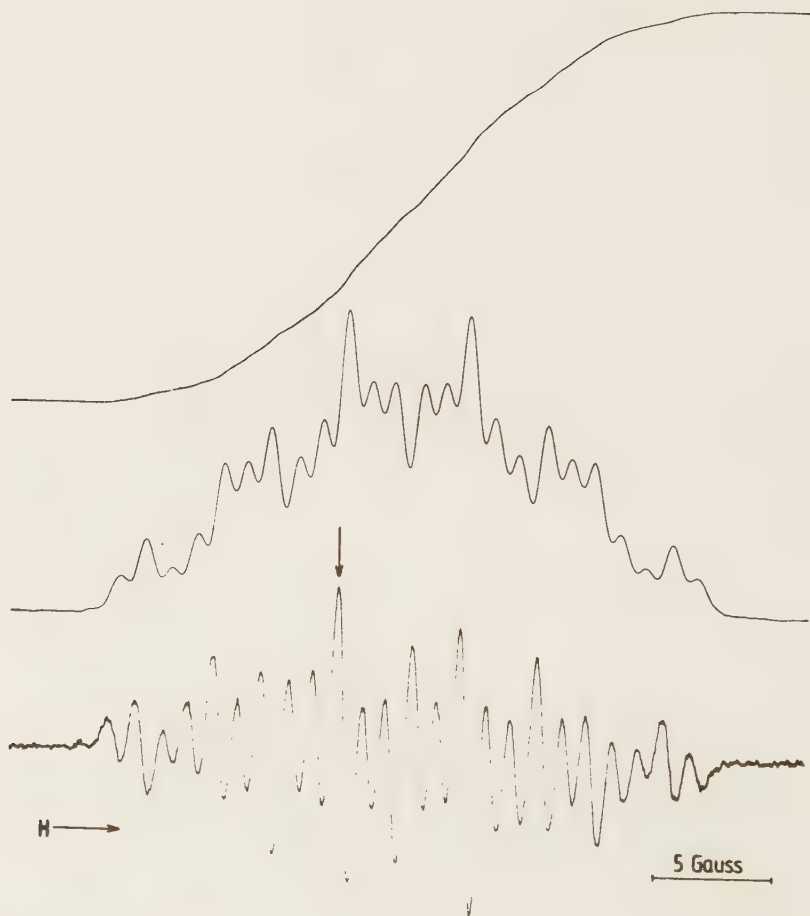


Abb. 35

Integration des Spektrums vom Radikal IIIa

$H_m = 0.63$  Gauss,  $G = 1.0 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 8 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-2}$ ,  $s_2 = 2^{-9}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 10 mM  
HCl in Propäno(2)/Wasser

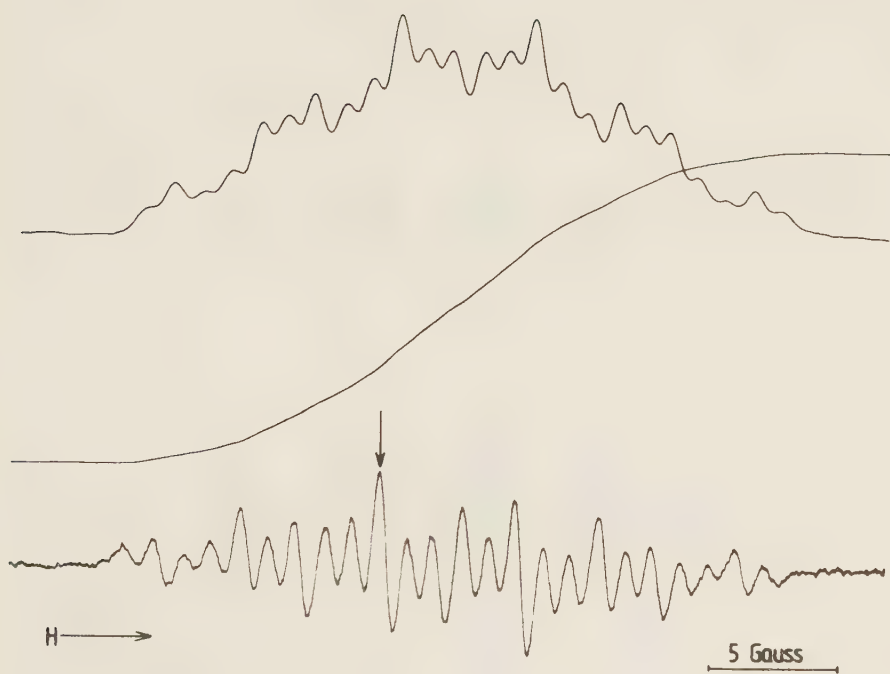


Abb. 36

Integration des Spektrums vom Radikal IIIa

$H_m = 0.63$  Gauss,  $G = 1.6 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 20 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-2}$ ,  $s_2 = 2^{-10}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 50 mM  
HCl in Propanol(-2)/Wasser

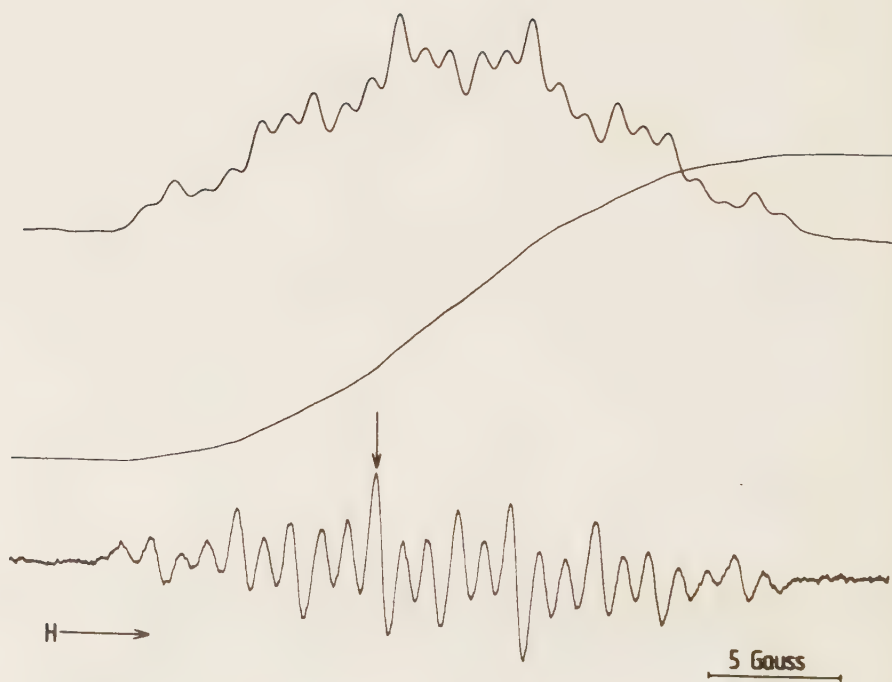


Abb. 37

Integration des Spektrums vom Radikal IIIa

$H_m = 0.50$  Gauss,  $G = 3.2 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 15 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-2}$ ,  $s_2 = 2^{-9}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 0.1 M  
HCl in Propäno(-2)/Wasser

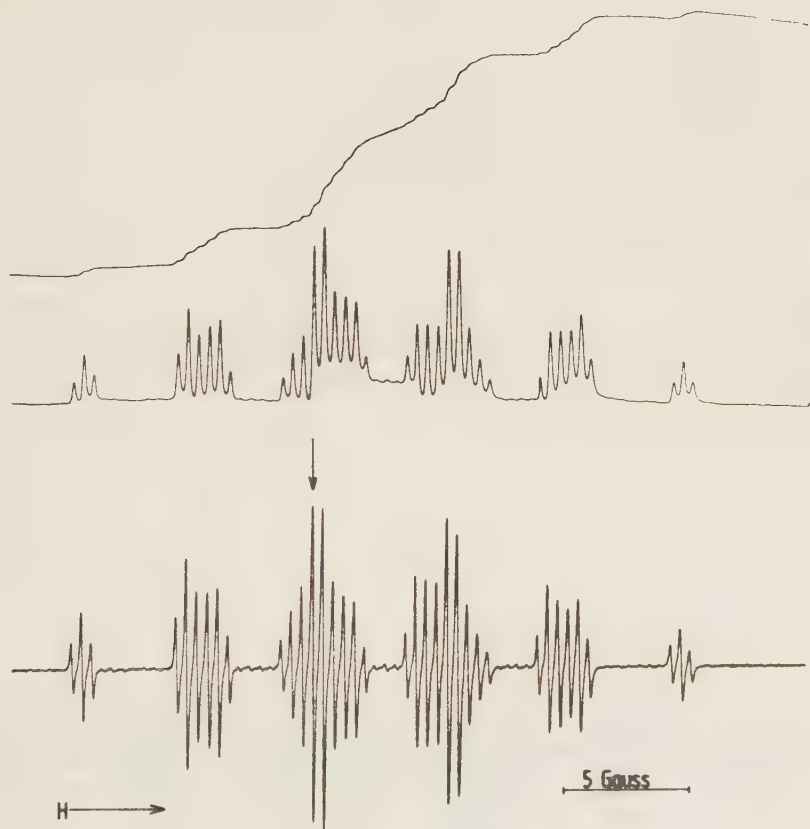


Abb. 38a

Integration des Spektrums vom Radikal IIIb

$H_m = 0.125$  Gauss,  $G = 2.0 \cdot 10^3$ , Mikrowellenleistung 1 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-1}$ ,  $s_2 = 2^{-6}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 0.02 M  
NaOH in Propanol(-2)/Wasser

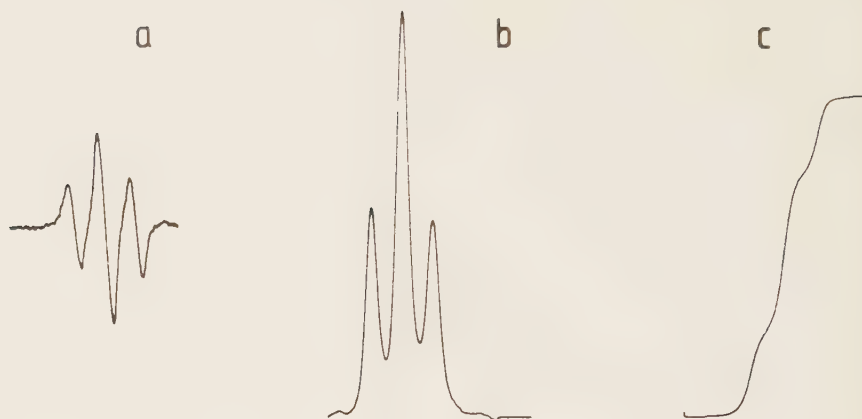


Abb. 38 b  
Integration des äußeren Triplets bei hohem Feld des Spektrums  
in der Abb. 38 a;  $s_1 = 2^{-2}$ ,  $s_2 = 2^{-5}$

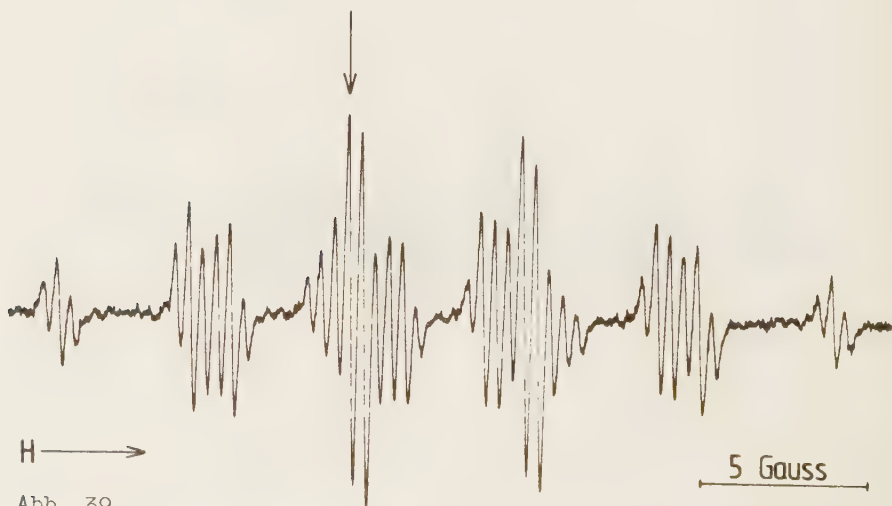


Abb. 39  
Spektrum des Anionradikals IIIb (Integrationen wurden nur mit  
den äußeren Triplets vorgenommen);  $H_m = 0.125$  Gauss,  
 $G = 1.25 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 1 mWatt; Lösung: 16 mM  
Isonicotinsäure und 0.10 M NaOH in Propanol(-2)/Wasser

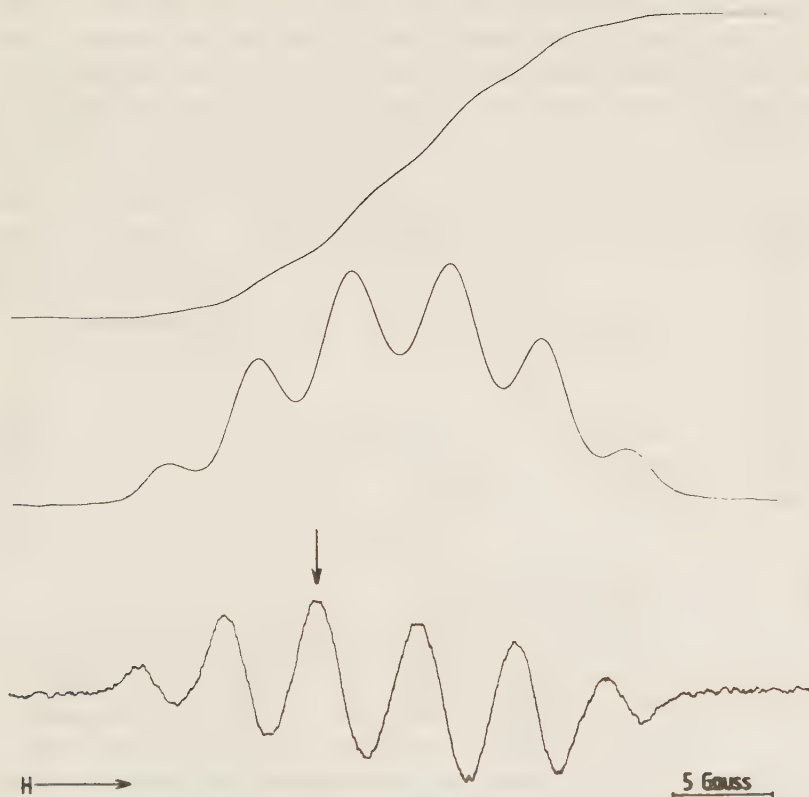


Abb. 40

Integration des Spektrums vom Radikal IIIb

$H_m = 2.0$  Gauss,  $G = 1.0 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 15 mWatt,  
 $s_1 = 2^{-3}$ ,  $s_2 = 2^{-10}$ ; Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 0.50 M  
NaOH in Propanol(-2)/Wasser

Korrekturen für unterschiedliche Intensitäten sind nicht notwendig. Das gilt auch für die Untersuchungen mit 0.1 M NaOH der Tabelle G13. Hier wurden alle Integrationen mit den äußeren Triplet-Gruppen durchgeführt. Bei einer Basenkonzentration von 0.5 M schließlich sind die Linien so breit (Abb. 40), daß nur das gesamte Spektrum integrierbar ist. Die Tabelle G14 zeigt, daß die Reproduzierbarkeit ähnlich gut ist wie bei den Messungen mit IIIa. Zum Schluß seien die ermittelten Eichfaktoren  $C_i$  und  $\bar{C}_i$  mit den statistischen Abweichungen der Mittelwerte zusammengestellt. Ein Vergleich der Werte bedingt die Beachtung der zugehörigen Meßlinien, die in den Abbildungen 33 bis 40 gekennzeichnet sind.

| Radikal | $c_{NaOH}$ [mM] | $c_{HCl}$ [mM] | $C_i$ [M]         | $\bar{C}_i$ [M]   | Abb.  |
|---------|-----------------|----------------|-------------------|-------------------|-------|
| IIIa    |                 |                | $0.240 \pm 0.005$ |                   | 33    |
| IIIa    |                 | 5              |                   | $0.46 \pm 0.02$   | 34    |
| IIIa    |                 | 10             |                   | $0.366 \pm 0.005$ | 35    |
| IIIa    |                 | 50             |                   | $0.50 \pm 0.02$   | 36    |
| IIIa    |                 | 100            |                   | $0.62 \pm 0.02$   | 37    |
| IIIb    | 20              |                | $0.030 \pm 0.005$ |                   | 38a,b |
| IIIb    | 100             |                | $0.12 \pm 0.01$   |                   | 39    |
| IIIb    | 500             |                |                   | $0.43 \pm 0.01$   | 40    |

#### D.2.3.2.2. Stationäre Messungen

In der üblichen Weise wurde die stationäre Konzentration von IIIa und IIIb in Abhängigkeit von der Photolyseintensität beobachtet. Die Ergebnisse sind in der Abbildung 41 in relativer Darstellung von der Quadratwurzel der Lichtintensität dargestellt, die sich aus der Transmission der Neutralfilter für das Absorptionsmaximum der Isonicotinsäure bei 275 nm ergibt. Für das Neutralradikal IIIa ist damit die Abhängigkeit recht gut beschrieben. Die Abweichungen bei der kleinsten Konzentration sind möglicherweise Meßfehler infolge der geringen Signalintensität oder zusätzlich eine Folge der Anregung der Isonicotinsäure bei einer zweiten Wellenlänge  $\lambda = 215$  nm, da die Durchlässigkeit des Neutralfilters in diesem Bereich stark von

der Wellenlänge abhängt. Jedenfalls deuten die Beobachtungen auf die Gültigkeit des in B.1.2.2. beschriebenen Mechanismus mit einer Termination nach zweiter Ordnung für das Radikal mit der Beschreibung durch Gleichung (7). Deutlich anders verhält sich das Anionradikal IIIb, dessen Konzentration zunächst innerhalb der Meßgenauigkeit unabhängig von der Lichtintensität ist und dann bei einer Abnahme auf 10% des vollen Lichtes auf etwa 40% zurückgeht. Dies Verhalten erinnert an die Beobachtungen bei den Radikalen IIIa und II in Propanol(-2) und erlaubt wie dort keine Rückschlüsse auf den Reaktionsmechanismus. Auffallend war bei allen Messungen eine Abhängigkeit vom Alter der Vorratslösung (Isonicotinsäure in  $H_2O$ ). Wenn diese nicht im Dunkeln aufbewahrt wurde, waren sowohl stationäre Konzentrationen als auch zeitaufgelöste Messungen wenig reproduzierbar. Außerdem wurden bei Lichteinwirkung Verfärbungen der Vorratslösung beobachtet.

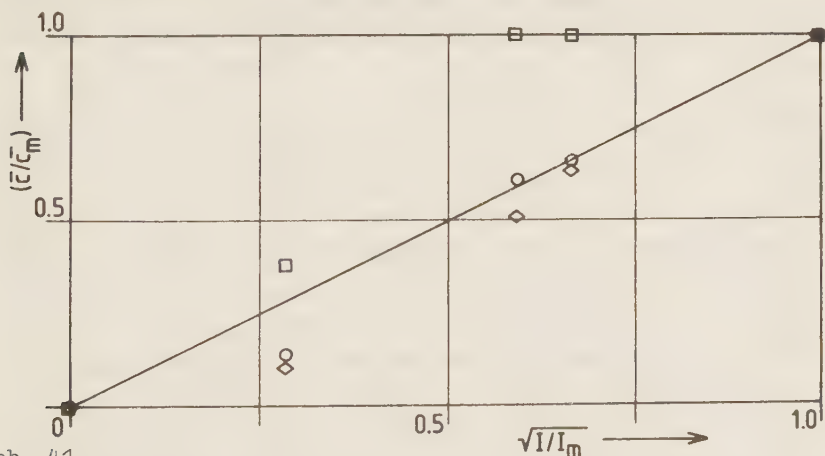


Abb. 41

Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration  $\bar{c}$  der Isonicotinsäureradikale von der Photolyseintensität in relativer Darstellung :

○ IIIa in Propanol(-2)/Wasser (1:1)

◇ IIIa in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 5 mM HCl

□ IIIb in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 20 mM NaOH

Alle Messungen wurden bei 24 °C mit 16 mM Isonicotinsäure durchgeführt.

### D.2.3.2.3. Zeitaufgelöste Messungen

Bei Zusatz von 20 mM NaOH ist die Lebensdauer des Anionradikals so groß, daß das Photolyselicht mit dem Photoverschluß moduliert und die Strömung der Lösung unterbrochen werden mußten. Bei allen anderen Messungen wurde bei langsamer Strömung der rotierende Sektor mit geringer Frequenz eingesetzt. In den Tabellen G15 und G16 sind die Ergebnisse der Einzelmessungen bei 24 °C zusammengetragen. Für alle pH-Werte wurde eine Abreaktion nach zweiter Ordnung beobachtet. Die Mittelwerte der Geschwindigkeitskonstanten sind in der Abbildung 42 in Abhängigkeit von der analytischen Säure- und Basenkonzentration aufgetragen. Zusätzlich ist die bei den Eichmessungen ermittelte stationäre Radikalkonzentration eingetragen. Die Linienverbreiterungen als Folge von Protonenaustauschreaktionen (112) verhindern Messungen bei noch höheren Säure- oder Basenkonzentrationen. Im Übergangsbereich vom Radikal IIIa zu IIIb vermittelt die Abb.42 einen falschen Eindruck. Tatsächlich ist in der Nähe

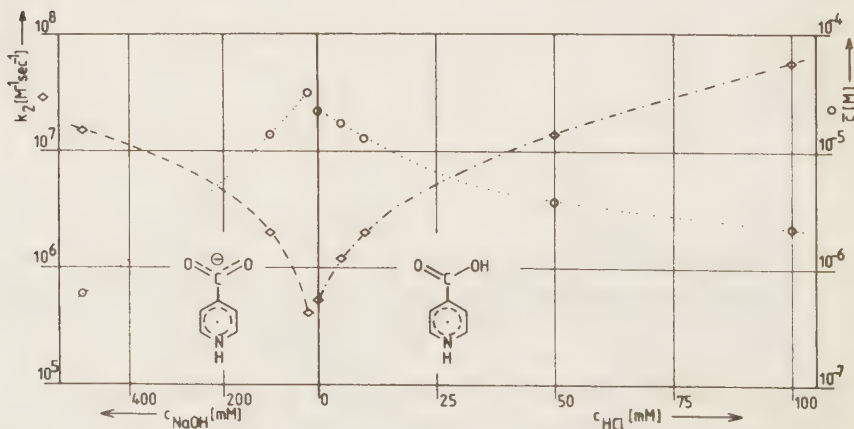


Abb. 42

Übersicht über die in Abhängigkeit von der Säure- bzw. Basenkonzentration gemessenen Terminationskonstanten  $k_2$  (◇) und stationären Konzentrationen  $\bar{c}$  (○) der Radikale IIIa und IIIb. Alle Messungen wurden bei 24 °C mit 16 mM Isonicotinsäure in Propanol(-2)/Wasser (1:1) durchgeführt.

des pK-Wertes der Radikale die stationäre Konzentration sehr gering und die Terminationsgeschwindigkeit vermutlich entsprechend groß<sup>§</sup>. Das schlechte Signal-Rausch-Verhältnis macht zeit-aufgelöste kinetische Untersuchungen in diesem pH-Bereich unmöglich. Die ESR-Spektren wurden jedoch unter ähnlichen Bedingungen von M.Mehnert (112) vermessen.

#### D.2.3.2.3.1. Die Termination des neutralen Radikals IIIa

Als ein ausgewähltes Beispiel zeigt die Abbildung 43 die Abklingkurve des Radikals IIIa bei einer analytischen HCl-Konzentration von 5 mM. Für eine Analyse der pH-Abhängigkeit der Abreaktionsgeschwindigkeit  $k_2$  stehen Messungen bei fünf pH-Werten zur Verfügung:

| $c_{\text{HCl}}$ [mM] | $\text{pH}_{\text{exp}}$ | $k_2 \cdot 10^{-5}$ [ $\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ ] |
|-----------------------|--------------------------|---------------------------------------------------------|
| ---                   | 3.39 <sup>§§</sup>       | $5.3 \pm 0.5$                                           |
| 5                     | 2.71                     | $11.9 \pm 1.0$                                          |
| 10                    | 2.38                     | $20 \pm 4$                                              |
| 50                    | 1.58                     | $140 \pm 12$                                            |
| 100                   | 1.00                     | $580 \pm 60$                                            |

§§ Für die eingesetzte Isonicotinsäurekonzentration von 16 mM berechnet sich der pH-Wert mit einem pK-Wert von 4.68 (112) zu 3.24. Dies entspricht etwa der abgeschätzten Fehlergrenze der experimentellen pH-Werte von  $\pm 0.1$  Einheiten.

Die Abbildung 44 zeigt eine Auftragung dieser Werte in der Form  $\lg k_2$  als Funktion des mit der Glaselektrode gemessenen pH-Wertes. Für die vier Meßpunkte mit HCl-Zusatz ergibt sich eine lineare Abhängigkeit mit einer Steigung  $1.00 \pm 0.04$ . Die Abweichungen des fünften Punktes scheinen zu groß, um sie auf

---

§ Eine Erklärung liefert die Annahme, daß die in vergleichbarer Konzentration vorhandenen Radikale IIIa und IIIb in einer Kreuzreaktion miteinander abreagieren, die schneller ist als die Terminationen zweier identischer Radikale IIIa bzw. IIIb.

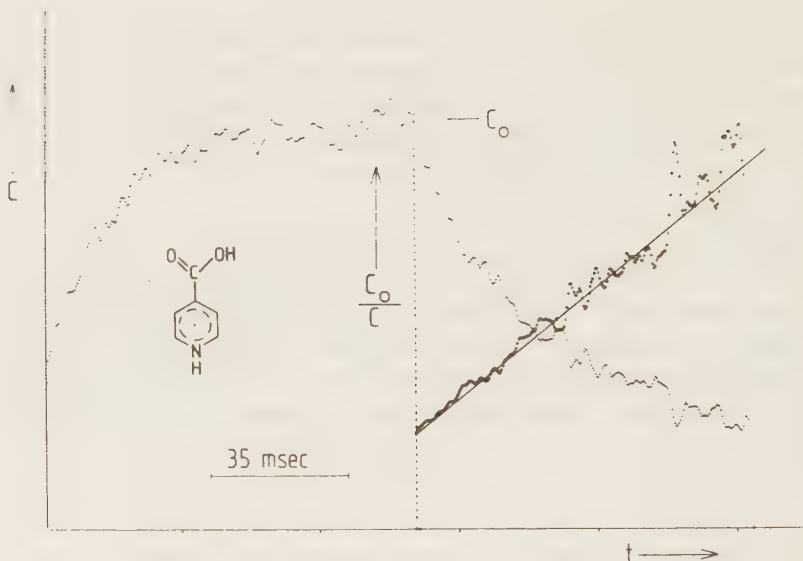


Abb. 43

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Radikal IIIa bei 24 °C in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 16 mM Isonicotinsäure und 5 mM HCl; Mittelwert aus 800 Messungen; Anfangskonzentration  $c_0 = 1.35 \cdot 10^{-5}$  M

einen Meßfehler zurückführen zu können. Nur bei diesem pH-Wert wurden zwar für die Konzentrationsbestimmungen allein die Außenlinien integriert. Dies kann jedoch nach den Erfahrungen, die dabei gewonnen wurden (vgl. Tabelle G12), keine Abweichungen um einen Faktor zwischen zwei und drei erklären. Es ist daher zu vermuten, daß ohne Gegenwart von  $\text{HCl}^-$  ein anderer Protonendonator als  $\text{H}_{\text{aq}}^+$  Bedeutung gewinnt, wobei an die undissoziierte Isonicotinsäure zu denken wäre, oder daß ein paralleler Reaktionsweg ohne Beteiligung von Protonen existiert. Die Ergebnisse der Abbildung 44 können formal durch folgende Beziehung beschrieben werden:

$$k_2 = 3.1 \cdot 10^5 + 5.6 \cdot 10^8 [\text{H}^+] \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (1 \leq \text{pH} \leq 3.4)$$

Eine entsprechende Kurve ist in die Abbildung 44 aufgenommen worden. Bei großen  $H^+$ -Konzentrationen überwiegt der von dieser abhängige Term, so daß in der logarithmischen Darstellung eine Gerade mit der Steigung 1 erhalten wird.

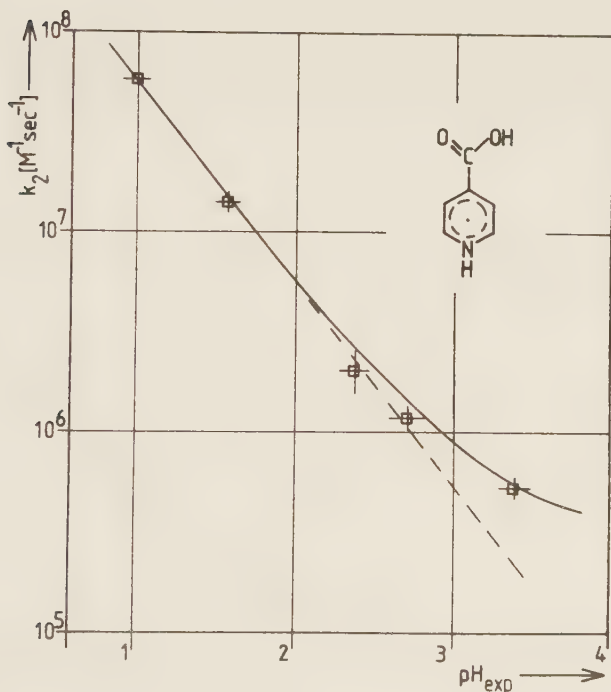


Abb. 44

Abhängigkeit der Terminationskonstante  $k_2$  des Radikals IIIa bei 24 °C vom pH der Lösung (16 mM Isonicotinsäure in Propanol(-2)/Wasser (1:1) und HCl)

Die durchgezogene Kurve wurde berechnet nach

$$k_2 = 3.1 \cdot 10^5 + 5.6 \cdot 10^8 [H^+]$$

### D.2.3.2.3.2. Die Termination des Anionradikals IIIb

Ein repräsentatives Beispiel für eine Konzentrations-Zeit-Kurve zeigt die Abbildung 45 für die Termination bei einer analytischen Basenkonzentration von 100 mM NaOH. Der schon beim Radikal IIIa in Propanol(-2) beschriebene (D.2.3.1.) langsame Signalanstieg bei ruhender Lösung war beim Anionradikal IIIb noch ausgeprägter und wurde daher etwas eingehender untersucht. Die Abbildung 46 zeigt das ESR-Signal von IIIb bei einer Belichtungsdauer von 1 sec sowohl für die erste Belichtung einer frischen ruhenden Lösung als auch für eine unmittelbar anschließende zweite Belichtung unter völlig gleichen Bedingungen. Während

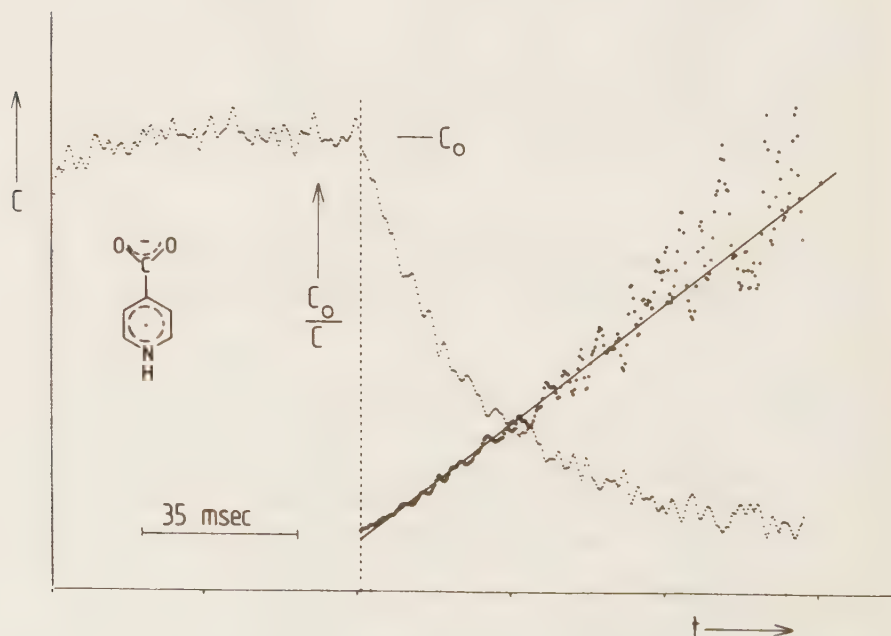


Abb. 45

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Anionradikal IIIb bei 24 °C in Propanol(-2)/wasser (1:1) mit 16 mM Isonicotinsäure und 0.1 M NaOH; Mittelwert aus 2048 Messungen bei langsam strömender Lösung; Anfangskonzentration  $c_0 = 1.31 \cdot 10^{-5}$  M

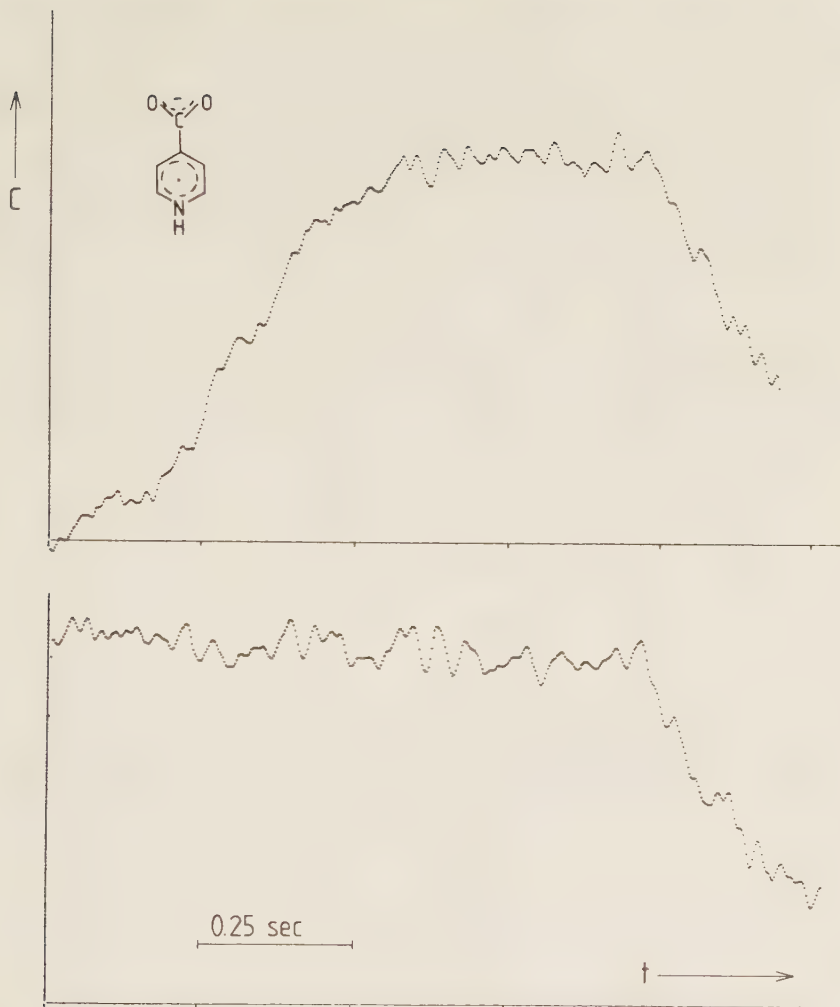


Abb. 46

Konzentrations-Zeit-Kurven für das Anionradikal IIIb bei 24 °C in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 2 mM Isonicotinsäure und 3 mM NaOH.

Die Kurven zeigen (oben) die erste Belichtung einer frischen ruhenden Lösung und (unten) das Signal bei der anschließenden zweiten Belichtung der gleichen Probe.

die Termination innerhalb der Meßgenauigkeit von gleicher Geschwindigkeit ist, ist der Signalanstieg völlig verschieden. Bei der vorphotolysierten Lösung ist der Anstieg so schnell, daß er bei einer Abtastzeit von 2.5 msec/Kanal vom Rechner nicht aufgelöst wird, während bei der ersten Belichtung etwa 1/2 Sekunde nötig ist, um die stationäre Radikalkonzentration zu erreichen. Es ist anzunehmen, daß zunächst Verunreinigungen verbraucht werden müssen, um eine hohe Konzentration von IIIb auf-

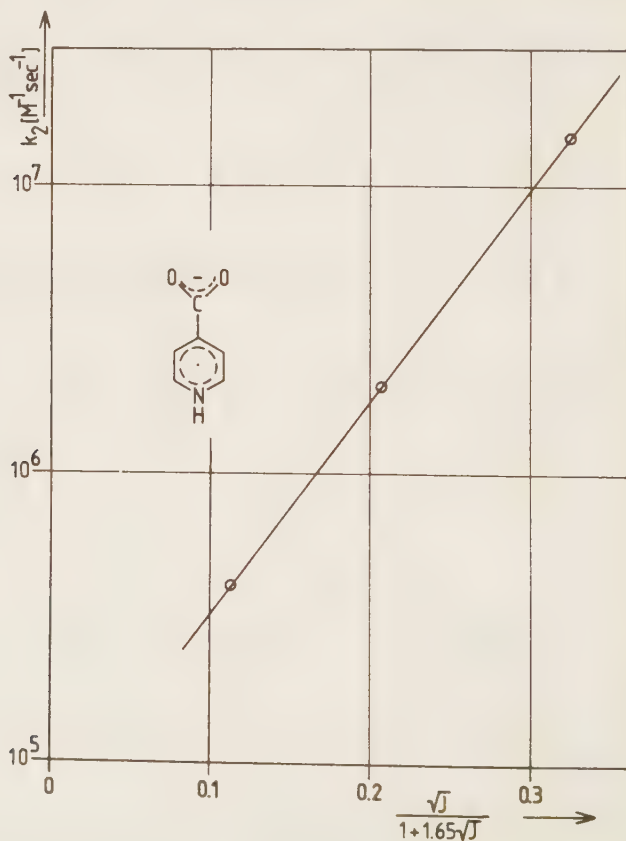


Abb. 47

Abhängigkeit der Terminationskonstante  $k_2$  des Anionradikals IIIb von der Ionenstärke  $J$  bei 24 °C

Die Lösungen enthalten 16 mM Isonicotinsäure in Propanol(-2)/Wasser (1:1) und NaOH

bauen zu können. Da der beobachtete Effekt bei kleinen Isonicotinsäurekonzentrationen besonders groß ist, dürften die Verunreinigungen nicht aus der eingesetzten Isonicotinsäure stammen. Restsauerstoff ist dafür nicht verantwortlich, weil das stationäre ESR-Signal von IIIa und IIIb bei kontinuierlich strömender Lösung kaum von der Vorbehandlung der Lösung mit Stickstoff abhängt. Eine andere, allerdings etwas spekulative Erklärung ist, daß bei der Photolyse ein Produkt gebildet wird, das seinerseits die photochemische Bildung von IIIa und IIIb katalysiert.

Für die Termination des Anionradikals liegen nur drei Meßwerte bei unterschiedlichen Basenkonzentrationen vor, die für die verwendeten Lösungen gleich der Ionenstärke J sind :

| $c_{\text{NaOH}} = J[\text{M}]$ | $\frac{\sqrt{J}}{1 + 1.65\sqrt{J}}$ | $k_2 \cdot 10^{-5} [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|---------------------------------|-------------------------------------|-----------------------------------------------------|
| 0.02                            | 0.115                               | 4.12 0.16                                           |
| 0.10                            | 0.208                               | 20 2                                                |
| 0.50                            | 0.326                               | 149 10                                              |

Eine einfache Abhängigkeit der Terminationskonstante  $k_2$  von der Basenkonzentration bzw. vom pH-Wert läßt sich aus den Messungen nicht entnehmen. Die Ergebnisse lassen sich aber mit der Ionenstärke J darstellen in der Form

$$\lg \frac{k_2}{\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}} = 4.77 + 7.36 \frac{\sqrt{J}}{1 + 1.65\sqrt{J}} \quad (0.02 \text{ M} \leq [\text{NaOH}] \leq 0.5 \text{ M})$$

Die graphische Darstellung für diese Beziehung zeigt die Abbildung 47.

#### D.2.3.2.4. Die pH-Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit von IIIa und IIIb

Die in Abb.42 parallel dargestellte Abhängigkeit von Terminationskonstante und stationärer Radikalkonzentration läßt vermuten, daß die Bildung beider Radikale nicht stark vom pH-Wert der Lösung beeinflusst wird. Eine einfache Überprüfung ermög-

licht die Stationaritätsbedingung bei konstanter Photolyseintensität

$$k'_b [\text{Iso}] = 2 k_2 \bar{c}^2 \quad (67)$$

mit der Bildungsgeschwindigkeitskonstante  $k'_b$  und der Konzentration der Isonicotinsäure [Iso]. Für die stationäre Radikalkonzentration erhält man damit

$$\bar{c} = \sqrt{\frac{k'_b [\text{Iso}]}{2}} \frac{1}{\sqrt{k_2}} \quad (68)$$

Abbildung 48 zeigt eine Auftragung von  $\bar{c}$  als Funktion von  $k_2^{-1/2}$ . Die Ausgleichsgeraden wurden für beide Radikale getrennt berechnet. Aus dem Anstieg erhält man für IIIa  $k'_b = 3.6 \cdot 10^{-2} \text{sec}^{-1}$

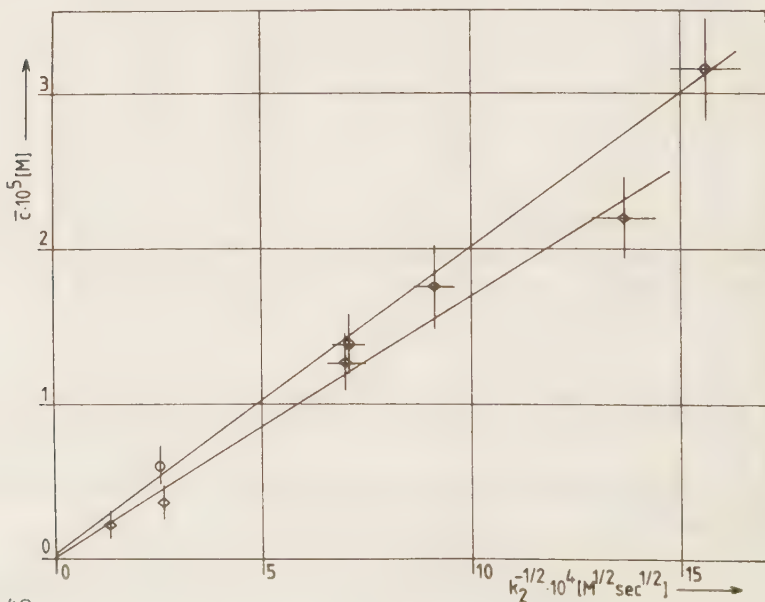


Abb. 48

Darstellung der nach Gleichung (68) erwarteten Abhängigkeit zwischen stationärer Konzentration von IIIa ( $\circ$ ) und IIIb ( $\circ$ ) und der Geschwindigkeitskonstante  $k_2$  bei 24 °C in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 16 mM Isonicotinsäure

und für IIIt  $k'_b = 4.9 \cdot 10^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Unter Berücksichtigung der erwarteten Genauigkeit bedeutet dies, daß die Bildungsgeschwindigkeit für beide Radikale gleich ist. Die lineare Abhängigkeit zeigt weiter, daß im untersuchten Bereich der pH-Wert keinen Einfluß hat, daß also die gefundenen unterschiedlichen stationären Radikalkonzentrationen allein auf die verschiedenen Terminationskonstanten zurückgeführt werden können.

Die angegebenen Bildungsgeschwindigkeitskonstanten  $k'_b$  gelten nur für die stationären Bedingungen mit langsam strömender Lösung. Sie lassen sich nicht unmittelbar mit dem Signalanstieg der zeitaufgelösten Messungen vergleichen, der -wie sich aus Abb.46 für IIIt ergibt- von der Vorbehandlung der Lösung abhängt. In diesem Zusammenhang sei darauf hingewiesen, daß die Abbildungen 43 und 45 den Signalanstieg nicht zeigen. Der Triggerpunkt für den Mittelwertrechner lag bei diesen Messungen bereits innerhalb der Photolyseperiode.

### D.3. Diskussion der gemessenen Terminationskonstanten

#### D.3.1. Übersicht über die vorliegenden Ergebnisse

Aus der Serie der 1-H-Pyridinylradikale wurden neben dem Grundkörper (I) das 4-Acetyl- (II) und das 4-Carboxyl-Radikal (IIIa) sowie dessen Anion (IIIb) untersucht. IIIb trägt als einziges Radikal eine elektrische Ladung. Alle gewonnenen kinetischen Daten sind in der Tabelle 15 zusammengefaßt worden. Die Messungen an den Isonicotinsäureradikalen in wässrigen Lösungen lassen sich nur bedingt in dieses Schema einordnen. Die durchgeführten Untersuchungen zur pH-Abhängigkeit wurden nicht in die Tabelle aufgenommen, dort sind nur die Ergebnisse bei den jeweils kleinsten Säure- bzw. Basenkonzentrationen enthalten. Der wichtigste Unterschied zu den Messungen mit I und II ist jedoch der 50%ige Wasseranteil der Lösungen, der auch der Grund für die fehlenden Aktivierungsenergien der Radikale IIIa und IIIb ist. Im folgenden sollen die bei allen Radikalen beobachteten Abreaktionen nach zweiter Ordnung mit Hilfe eines gemeinsamen Modells diskutiert werden. Anschließend wird auf die Terminationen nach erster Ordnung in Propanol(-2) von I und IIIa eingegangen.

| Radikal | Zusammensetzung<br>der Lösung (Vol%)                                             | $k_1$ (sec <sup>-1</sup> ) | $k_2$ (M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ) | lg $k_0$ | $E_a$ (kJ/mol) | $k_d$ (M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> )<br>§§§ | $E_D$ (kJ/mol)       |
|---------|----------------------------------------------------------------------------------|----------------------------|--------------------------------------------|----------|----------------|---------------------------------------------------|----------------------|
| I       | Pyridin(5)/Aceton<br>{47.5}/Propanol<br>(47.5)                                   |                            | $1.08 \cdot 10^8$                          | 9.81     | $10.1 \pm 0.1$ | $6.2 \cdot 10^9$                                  | $12.0 \pm 0.1$       |
| I       | Pyridin(5)<br>Propanol(95)                                                       | $700 \pm 200$ §            |                                            | n.b.     | n.best.        | $1.7 \cdot 10^9$                                  | n.best.              |
| II      | 4-Acetylpyridin<br>(1) Propanol(99)                                              |                            | $6.67 \cdot 10^6$                          | 9.74     | $16.6 \pm 0.6$ | $1.5 \cdot 10^9$<br>§§                            | $25.0 \pm 2.5$<br>§§ |
| II      | 4-Acetylpyridin<br>(1) Propanol<br>(89.1) Aceton(9.9)                            |                            | $6.67 \cdot 10^6$                          | 9.74     | $16.6 \pm 0.6$ | n.best.                                           | n.best.              |
| IIIa    | 0.5 mM Isonicotin-<br>säure in<br>Propanol                                       | $2.6 \pm 0.2$              |                                            | 3.36     | $16.6 \pm 2.0$ | $1.5 \cdot 10^9$<br>§§                            | $25.0 \pm 2.5$<br>§§ |
| IIIa    | 16 mM Isonicotin-<br>säure in Propanol<br>(50)/Wasser(50)<br>pH = 3.39           |                            | $5.3 \cdot 10^5$                           | n.b.     | n.best.        | n.best.                                           | n.best.              |
| IIIb    | 16 mM Isonicotin-<br>säure, 20 mM NaOH<br>in Propanol(50)/<br>Wasser(50) pH=12.3 |                            | $4.1 \cdot 10^5$                           | n.b.     | n.best.        | n.best.                                           | n.best.              |

§) Dieser Wert wurde bei 14 °C ermittelt. §§§) Bei Wirksamkeit der Spinauswahl (vgl. B.2.1.) wären die Werte von  $k_d$  um den Faktor vier kleiner.

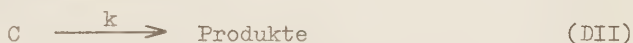
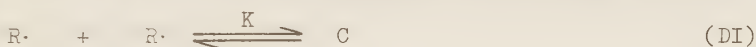
Tabelle 15 Kinetische Daten der untersuchten 1-H-Pyridinylradikale

$k_1$ ,  $k_2$  : Terminationsgeschwindigkeitskonstanten für erste bzw. zweite Ordnung bei 24 °C  
 $k_0$ ,  $E_a$  : Frequenzfaktor und Aktivierungsenergie nach Arrhenius  
 $k_d$ ,  $E_D$  : Diffusionsgeschwindigkeitskonstante nach Gleichung (33) und aus ihrer Temperaturabhängigkeit ermittelte Aktivierungsenergie

### D.3.2. Die Terminationsreaktionen nach zweiter Ordnung

#### D.3.2.1. Ein gemeinsames Modell für die Reaktionen der Radikale I, II, IIIa und IIIb

Tabelle 15 zeigt, daß alle Terminationsreaktionen der beobachteten 1-H-Pyridinylradikale langsamer sind, als es für diffusionskontrollierte Prozesse zu erwarten wäre. Andererseits sind die experimentellen Aktivierungsenergien  $E_a$  von der Größe der Aktivierungsenergien für Diffusion oder -zumindest für II und IIIa in Propanol(-2)- sogar deutlich kleiner und für das Radikal II nicht von der Viskosität des Lösungsmittels abhängig. Dies legt die Vermutung nahe, daß die unmittelbar beobachtete Reaktion zweier Radikale miteinander nicht der geschwindigkeitsbestimmende Schritt ist. Es wird daher ein Modell vorgeschlagen, nachdem zunächst zwei Radikale  $R\cdot$  in einem vorgelagerten Gleichgewicht mit der Gleichgewichtskonstante  $K$  einen dimeren Komplex  $C$  bilden, dessen weitere Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt:



Mit der Bildungskonstante  $K = [C]/[R\cdot]^2$  erhält man daher das Zeitgesetz

$$\frac{d[R\cdot]}{dt} = 2 \frac{d[C]}{dt} = -2 k [C] = -2 k K [R\cdot]^2 \quad (69)$$

Diese Annahme gestattet nicht nur eine Erklärung für die Messungen dieser Arbeit; sie wird auch dadurch gestützt, daß für N-Alkyl-Pyridinylverbindungen die entsprechenden Dimere bekannt sind (4,5,113). Von M.Itoh und S.Nagakura (4) wurden sie bei N-Alkyl-4-carbomethoxypyridinyl-Radikalen in Isopentan durch ihre optische Absorption als Charge-Transfer-Komplexe erkannt. Die experimentellen CT-Banden konnten durch MO-Rechnungen erklärt werden. Weiter ist bekannt (12), daß N-Alkylpyridinium-Ionen stabile CT-Komplexe zum Beispiel mit Jodid bilden können. Wenn man berücksichtigt, daß die Bildung der dimeren Komplexe von 1-H-Pyridinylradikalen durch kleine Alkylsubstituenten am

Ringstickstoff begünstigt wird (4), erscheint die Annahme nicht unvernünftig, daß auch nach dem Ersatz des Alkylrestes durch ein H-Atom eine solche Komplexbildung noch möglich ist. Ohne über die Natur des Dimeren C etwas aussagen zu können, erklärt seine Existenz nicht nur die gefundene Reaktionsordnung zwei (vgl. Gleichung 69), sondern auch die niedrigen Werte von Aktivierungsenergie und Achsenabschnitt der Arrhenius-Darstellungen. Nach Gleichung (69) ist die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{beob}}$  das Produkt von Geschwindigkeitskonstante für die Abreaktion von C und Gleichgewichtskonstante für das vorgelagerte Gleichgewicht :

$$k_{\text{beob}} = k K \quad (70)$$

Die experimentelle Aktivierungsenergie ist entsprechend als Summe der wahren Aktivierungsenergie für Reaktion DII und der Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta^{\circ}H$  der Bildung von C nach Gleichung DI aufzufassen (vgl. auch E.7.1.) :

$$E_a = E'_a + \Delta^{\circ}H \quad (71)$$

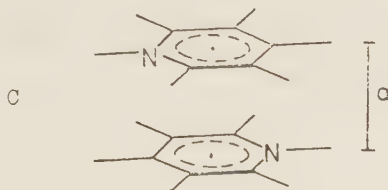
Da  $\Delta^{\circ}H$  bei typischen CT-Komplexen bei -10 bis -40 kJ/mol liegt (114), sind für  $E'_a$  der Reaktion DII Werte zwischen 20 und 50 kJ/mol zu erwarten.

Die Bildungsentropie  $\Delta^{\circ}S$  des Komplexes ist im Achsenabschnitt  $\ln k_0$  der experimentellen Arrheniusgerade enthalten :

$$\ln k_0 = \ln k'_0 + \frac{\Delta^{\circ}S}{R} \quad (72)$$

Für  $\Delta^{\circ}S/R$  werden Werte zwischen -2 und -8 angegeben (114). Der Frequenzfaktor  $k'_0$  der Reaktion DII könnte daher einen  $e^2$  bis  $e^8$  mal größeren Wert besitzen als  $k_0$  aus Tabelle 15 ( $k'_0$  zwischen  $4.7 \cdot 10^{10}$  bis  $2 \cdot 10^{13} \text{ M}^{-1}\text{sec}^{-1}$ ). Da über die Reaktion DII und ihre Geschwindigkeitskonstante  $k$  zunächst nichts bekannt ist ( $k$  könnte Konzentrationen von im großen Überschuß vorhandenen Reaktanden enthalten), können aus der sich ergebenden Größe von  $k'_0$  keine eindeutigen Hinweise für die Gültigkeit des vorgeschlagenen Modells abgeleitet werden.

Für das 1-H-Pyridinylradikal wurde mit Hilfe von INDO-Rechnungen (115) geprüft, ob die Bildung des Dimeren C energetisch möglich ist. Im Modell wurden zwei Radikale I mit idealisierter Geometrie (gleichseitiges Sechseck mit einer Bindungslänge von  $1.40 \text{ \AA}$  und konstanten Abständen für C-H und N-H von  $1.07 \text{ \AA}$ ) sandwichartig so übereinander geschichtet, daß sich die N-Atome beider Ringe gegenüberstehen und das Dimere kein Dipolmoment aufweist:



Der Abstand  $a$  zwischen den beiden Ringebenen wurde variiert. Abbildung 49 zeigt die Energiedifferenz  $\Delta E$ , die sich mit der Reaktionsgleichung (DI) ergibt,

$$\Delta E = E_C - 2 E_R. \quad (73)$$

in Abhängigkeit vom Abstand  $a$ .  $\Delta E$  ist die Reaktionsenthalpie der Reaktion DI bei 0 K für isolierte Reaktanden. Die Rechnungen wurden für C als Singulett und als Triplett durchgeführt. Beide Kurven zeigen ein Energieminimum für einen Ringabstand von  $1.6 \text{ \AA}$ . Dies und der große Energiegewinn von  $420 \text{ kJ/mol}$  (Singulett) bzw.  $670 \text{ kJ/mol}$  (Triplett) deuten auf die Ausbildung von echten chemischen Bindungen in dem Modell. Für CT-Komplexe werden demgegenüber größere Abstände angegeben: etwa  $2.2$  bis  $2.3 \text{ \AA}$  für den Abstand N-Alkylpyridinium/Jodid (12),  $2.3 \text{ \AA}$  für den Ringabstand im Chinhydron (116) und sogar  $3.4 \text{ \AA}$  für die quantenmechanischen Berechnungen von Dimeren der 1-Alkyl-4-carbomethoxypyridinyl-Radikale (4). In diesem Zusammenhang ist interessant, daß bei einem Abstand von etwa  $2.2 \text{ \AA}$  die Kurven für Triplett und Singulett in Abb. 49 einander schneiden und die Singulettkurve ein relatives Minimum aufweist. Wenn das postulierte Dimere C tatsächlich einem CT-Komplex entspricht, dürfte sein Ringabstand eher in dem Bereich

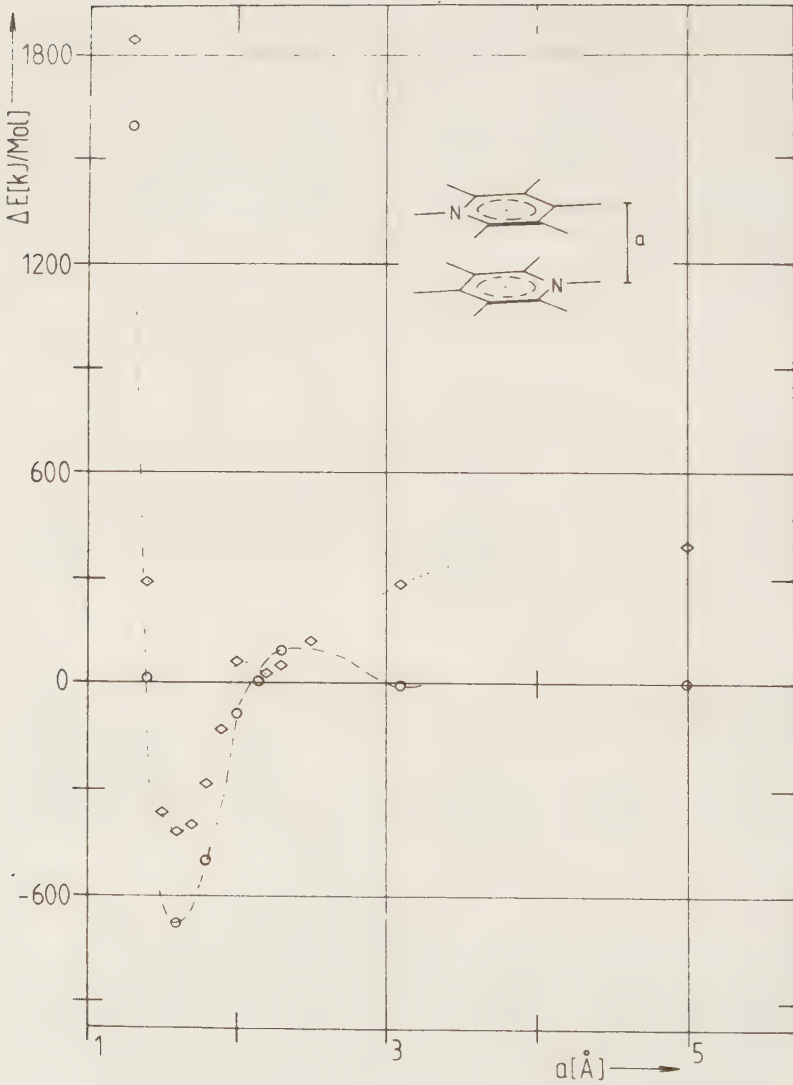


Abb. 49

Energiedifferenz  $\Delta E$  nach Gleichung (73) aus INDO-Rechnungen für die Bildung des Dimeren C in Abhängigkeit vom Ringabstand;  $\diamond$  C als Singulett,  $\circ$  C als Triplett berechnet

um 2.2 Å liegen als bei 1.6 Å.

In weiteren Rechnungen wurde versucht, die energetisch günstigste Position der beiden Ringe zueinander zu ermitteln, indem ein Ring um seinen Mittelpunkt gedreht wurde. Dabei wurden für die Abstände 1.6 und 2.3 Å sowohl Positionen mit übereinanderliegenden Atomen als auch Zwischenstellungen berechnet, bei denen die Ringatome auf Lücke stehen. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 16 zusammengefaßt. Beschränkt man sich aus den oben genannten Gründen auf den größeren Ringabstand von 2.3 Å, wird ein Minimum der Energie für einen Winkel  $\alpha = 120^\circ$  zwischen den  $C_2$ -Achsen beider Ringe beobachtet. Diese Anordnung ist um 55 kJ/mol stabiler als der Komplex mit einander gegenüberliegenden N-Atomen ( $\alpha = 180^\circ$ ).

Die durchgeführten Modellrechnungen für den dimeren Komplex des 1-H-Pyridinylradikals können natürlich keinen Beweis für seine Geometrie oder auch nur seine Existenz liefern. Sie zei-

| $\alpha$ [Grad]     | 0      | 30   | 60     | 90  | 120    | 150    | 180    |
|---------------------|--------|------|--------|-----|--------|--------|--------|
| $a = 1.6 \text{ Å}$ | -756.8 | §    | -555.1 | §   | -561.4 | -443.7 | -425.7 |
| $a = 2.3 \text{ Å}$ | §§     | 17.6 | §§     | 6.7 | -5.0   | 90.3   | 50.4   |

§) Bei den Iterationsrechnungen zur Energieminimierung werden Oszillationen beobachtet.

§§) Die Iterationsrechnungen ergeben steigende Energien.

Tabelle 16

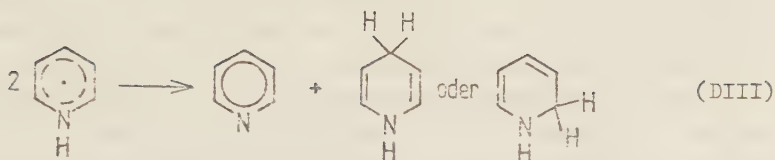
Energiedifferenz  $\Delta E$  [kJ/mol] nach Gleichung (73) für die beiden Ringabstände 1.6 und 2.3 Å und verschiedene Winkel  $\alpha$  zwischen den  $C_2$ -Achsen der beiden Pyridinylringe; für die dimeren Komplexe C wurden Singulett-Zustände angenommen.

gen lediglich, daß seine Bildung energetisch möglich ist. Ein experimenteller Nachweis dürfte -auch wenn der Komplex als Triplett vorliegen sollte- allein durch optische Spektroskopie möglich sein, da unter den Versuchsbedingungen kein ESR-Spektrum eines Triplettmoleküls zu erwarten ist. Wenn dieser experimentelle Nachweis auch aussteht, sollen die beobachteten Reaktionen der 1-H-Pyridinylradikale doch im folgenden mit Hilfe des einheitlichen Modells eines vorgelagerter Gleichgewichts für die Bildung von C diskutiert werden.

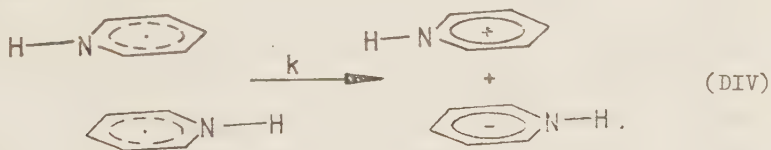
#### D.3.2.2. Das 1-H-Pyridinylradikal (I)

Die stationären Messungen der Radikalkonzentration in Abhängigkeit von der Photolyseintensität zeigen, daß in Propanol(-2)/Aceton (1:1) das Radikal I durch Reduktion von Pyridin mit photochemisch erzeugten Hydroxyisopropylradikalen entsteht (vgl. die Reaktionen D1 bis D3). Die Reduktionsreaktion wurde nicht untersucht; sie ist jedenfalls so schnell, daß kein ESR-Signal der Hydroxyisopropylradikale beobachtet wird. Dagegen konnte bei Verwendung von Pentafluoropyridin (ca. 0.1 M) anstelle des Pyridins zwar kein ESR-Signal eines heterozyklischen Radikals beobachtet werden. Die zeitaufgelösten Signale der Hydroxyisopropylradikale zeigen jedoch, daß diese mit Pentafluoropyridin so schnell abreagieren, daß die Zeitauflösung des Spektrometers zur Messung nicht ausreicht.

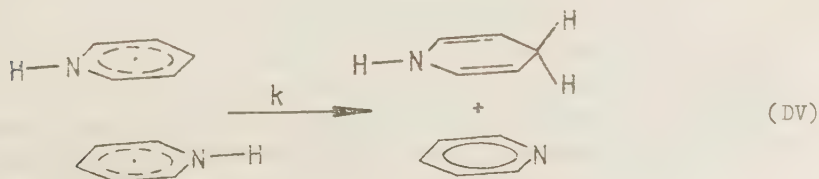
Unter vergleichbaren Bedingungen sind keine präparativen oder mechanistischen photochemischen Untersuchungen mit Pyridin bekannt. Die eigenen Beobachtungen zeigen, daß ein Hauptprodukt letztlich die braunen harzartigen Rückstände in der Küvette sind. Solche Polymere wurden auch neben etwa 1% 2,2'-Dipyridin nach 48-stündiger Bestrahlung von reinem Pyridin erhalten (117). Bei Untersuchungen in Alkoholen (ohne Aceton) wurden jedoch keine Dimeren beobachtet (102), sondern Alkylierungen bzw. Hydroxyalkylierungen. Es wird daher angenommen, daß dem gefundenen Zeitgesetz keine Dimerisierung, sondern eine Disproportionierung zweier Radikale I entspricht:



Entsprechende Disproportionierungen werden aufgrund von Produktanalysen von Kosower (5) auch für die Reaktionen des N-Äthyl-4-carboäthoxypyridinyls und des N-Methyl-4-carbamidopyridinyls angenommen (vgl. D.3.2.4.). Die 1,4- oder 1,2-Dihydropyridine sind offenbar nur in Gegenwart weiterer Ringsubstituenten stabil (15); die unsubstituierten Dihydropyridine könnten zu den beobachteten Polymeren weiterreagieren. Im Rahmen des vorgeschlagenen Modells müßte die Disproportionierungsreaktion innerhalb des dimeren Komplexes C ablaufen. Es könnte sich um eine Elektronenübertragung handeln entsprechend :



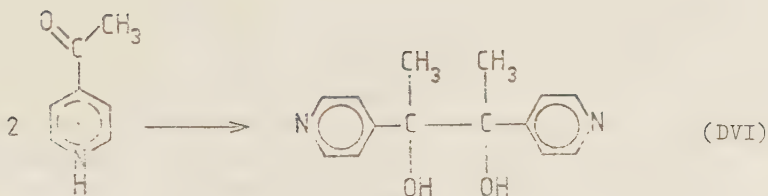
Dies könnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt der Gesamtreaktion sein. Falls auch diese Disproportionierung im Gleichgewicht ist, könnte der geschwindigkeitsbestimmende Schritt in der folgenden Protonierung oder Solvolyse des 1-H-Pyridinylanions liegen. Die Protonierung am Ring des Anions erfordert eine Lokalisierung der  $\pi$ -Elektronen und dürfte daher eine relativ große Aktivierungsenergie benötigen. Eine alternative Möglichkeit wäre die Übertragung eines H-Atoms innerhalb des Komplexes :



Sollte Reaktion DV den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellen, müßte dabei die Delokalisation der  $\pi$ -Elektronen in einem der beiden Ringe aufgegeben werden. Vielleicht liegt hier ein Grund für die große Lebensdauer (Halbwertszeit etwa eine Minute) des 4-Cyano-1-H-pyridinylradikals (6), bei dem zur Aufhebung der Delokalisation sicherlich eine größere Aktivierungsenergie nötig ist. Auch die Stabilität vieler N-Alkylpyridinylradikale wäre mit einem bei diesen nicht möglichen intramolekularen H-Atom-Transfer zu erklären. Andererseits wurde von Kosower (vgl. D.3.2.4.) die Bildung von zwei Ionen nach Gleichung DIV zur Erklärung für den beobachteten Einfluß der Lösungsmittelpolarität herangezogen. Im Falle einer H-Atom-Übertragung sollte die relative Orientierung beider Ringe in C bestimmen, ob 1,4- oder 1,2-Dihydropyridin gebildet wird. Eine Entscheidung über den Mechanismus kann zur Zeit nicht getroffen werden; dieser muß für die verschiedenen Pyridinylradikale natürlich auch nicht gleich sein. Reaktion DV sollte vom Lösungsmittel, insbesondere vom pH der Lösung weitgehend unabhängig sein. Die Beobachtung, daß in Gegenwart von etwa gleichen Konzentrationen Säure wie Pyridin kein ESR-Signal von I mehr beobachtet wird, könnte daher auf den Mechanismus DIV deuten. Dies ist jedoch kein eindeutiger Beweis, da der mit Wasser verbundene Säurezusatz eventuell bereits die photochemische Bildung von I verhindert und nicht nur in die Termination des Radikals eingreift. So ist die photochemische Ringspaltung von Pyridin in Gegenwart von  $H_2O$  unter Bildung von Glutaconaldehyd  $H_2N-CH=CH-CH=CH-C(H)O$  eine seit langer Zeit bekannte Reaktion (118).

#### D.3.2.3. Das 1-H-4-Acetylpyridinylradikal (II)

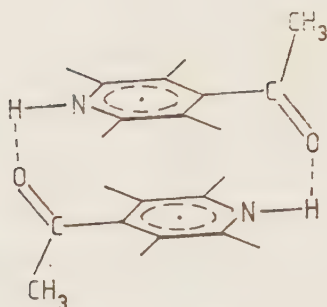
Im Unterschied zum unsubstituierten Radikal I liegen für II präparative Untersuchungen zur Photochemie des 4-Acetylpyridins unter den Bedingungen dieser Arbeit vor (111,119). Danach wird mit hoher Quantenausbeute ( $\phi \approx 0.80$ ) in einer Dimerisierungsreaktion das Pinakol gebildet:



Die Bildung von II ist nach den eigenen Meßergebnissen sowohl über das Hydroxyisopropylradikal nach dem Mechanismus der Reaktionen D1 bis D3 als auch durch direkte Anregung des 4-Acetylpyridins und anschließende H-Abstraktion vom Propanol(-2) (Reaktionen D4 und D5) möglich. Auch das nach DVI gebildete Pinakol kann durch Energieübertragung auf 4-Acetylpyridin die Reaktion katalysieren (111). Die Abreaktion von II ist offensichtlich nicht von der Art der Bildung des Radikals abhängig.

II reagiert demnach wie ein Ketylradikal, obgleich es nach der Analyse seines ESR-Spektrums in der Form eines 1-H-Pyridinylradikals vorliegt. HMO-Rechnungen bestätigen, daß für II das Maximum der Freien Valenz am C-Atom der Carbonylgruppe liegt. Auffallend ist jedoch, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante von  $6.7 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  für die Dimerisierung viel geringer ist als die in der Literatur bekannten Werte für andere Ketylradikale. Blitzlichtphotolytische Messungen (120) ergaben zum Beispiel für das Ketylradikal des Benzophenon in Propanol(-2)  $k_t = 5.9 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Für die gleiche Reaktion wird von S.A. Weiner (121) aufgrund esr-spektroskopischer Messungen bei  $30^\circ \text{C}$   $k_t = 5.5 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  mit einem präexponentiellen Faktor von  $2 \cdot 10^{11} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und einer Aktivierungsenergie von  $20.5 \pm 1.2 \text{ kJ/mol}$  angegeben. Auch die Geschwindigkeitskonstanten anderer mit kinetischer ESR-Spektroskopie untersuchter Ketylradikale liegen zwischen  $5 \cdot 10^7$  und  $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  (122,123).

Der Grund für die ungewöhnlich kleine Terminationskonstante von II, deren Unabhängigkeit von der Viskosität des Lösungsmittels und für die kleine experimentelle Aktivierungsenergie könnte auch für dieses Radikal wieder in der Bildung eines dimeren Komplexes C2 liegen:



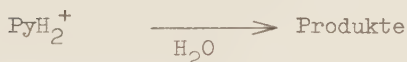
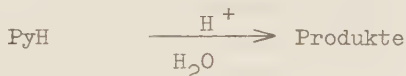
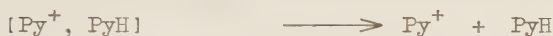
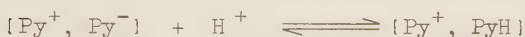
C2

Die vorgeschlagene Struktur von C2 könnte durch die H-Brückenbindung stabilisiert werden und außerdem durch internen Protonentransfer beider N-H-Protonen zu den O-Atomen für die Bildung der Ketylradikale sorgen, die nach einer Verdrehung der Komplexhälften gegeneinander dimerisieren könnten. Die H-Brückenbindungen werden durch eine Verdrillung der Carbonylgruppen aus der Ringebene begünstigt, die schon früher beim isoelektronischen (monomeren) Acetophenonradikalanion diskutiert worden ist (124). Geschwindigkeitsbestimmend wäre dann die Dimerisierung aus dem Komplex heraus zum Pinakol, während eine Disproportionierung durch Elektronentransfer im Komplex vermutlich wegen des zu großen Abstandes der beiden Pyridinyl-Systeme in C2 zu langsam ist. Dieses Modell erklärt zudem die größere Stabilität von entsprechenden N-Alkylpyridinylradikalen, die einen weniger stabilen Komplex bilden sollten und nicht diese günstige Möglichkeit des intramolekularen Protonentransfers haben.

#### D.3.2.4. Die Isonicotinsäureradikale IIIa und IIIb

Über die Photochemie der Isonicotinsäure ist bisher offenbar nichts bekannt. Es kann daher nur vermutet werden, daß es sich in Analogie (5) zu den Disproportionierungsreaktionen des N-Äthyl-4-carboäthoxypyridinyl- und des N-Methyl-4-carbamidopyridinylradikals bei den beobachteten Reaktionen nach zweiter Ordnung um Disproportionierungen von IIIa und IIIb zu Pyridin-

und Dihydropyridinderivaten handelt, wobei letztere leicht zu hydrolysieren sein sollten (5). Für das N-Methyl-4-carbamidopyridinylradikal (= Py·) in wässriger Lösung wurde von E. M. Kosower und Mitarbeitern (5) eine Abhängigkeit der Terminationskonstante vom pH der Lösung beobachtet. Die Autoren fanden eine Proportionalität zwischen der Terminationskonstante und  $[H^+]^2$  und konnten ihre Messungen mit folgendem Reaktionsschema deuten:



Für die Disproportionierungsreaktion innerhalb des dimeren Komplexes wurde von Kosower eingestelltes Gleichgewicht angenommen. Polare Lösungsmittel begünstigen die Ladungstrennung und erhöhen die Gleichgewichtskonstante und damit die Terminationsgeschwindigkeit für die Radikale Py·. Geschwindigkeitsbestimmend sind die nachfolgenden Hydrolysen bzw. Protonierungen.

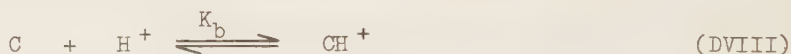
Die in der vorliegenden Arbeit beobachteten Zeitgesetze und Abhängigkeiten von der  $H^+$ -Konzentration bei IIIa (D.2.3.2.3.1.) bzw. von der Ionenstärke bei IIIb (D.2.3.2.3.2.) können auch für diese Radikale wieder mit der Bildung eines dimeren Komplexes C erklärt werden. Für das Carboxylatanion und wegen des Protonenaustausches auch für das Säureradikal sind beide O-Atome der Carboxylgruppe gleichwertig, so daß diese nicht aus der Ringebene verdrillt ist. Dies könnte der Grund dafür sein, daß im Gegensatz zum 4-Acetylpyridinylradikal infolge des kleineren Ringabstandes im Komplex C die Disproportionierung durch

Elektronenaustausch möglich ist.

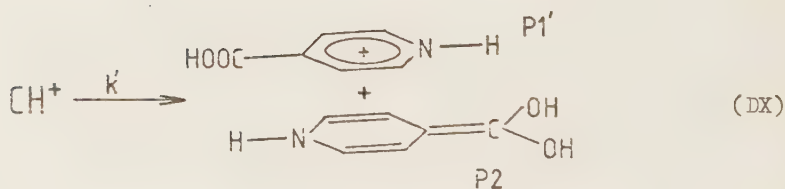
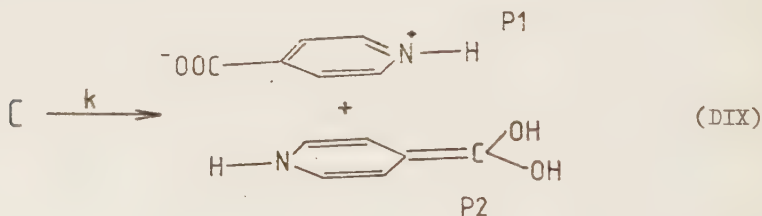
Die in der Abbildung dargestellte pH-Abhängigkeit der Terminationskonstante von IIIa läßt sich durch die Annahme erklären, daß außer dem Komplexbildungsgleichgewicht



noch ein Säure-Base-Gleichgewicht eingestellt ist :



Je nach pH-Wert überwiegt eine der folgenden Disproportionierungsreaktionen :



P2 sollte leicht zu hydrolysieren sein (5,125). Die Isonicotinsäure P1 liegt als Zwitterion vor. Ihr  $\text{pK}_s$ -Wert beträgt  $\text{pK}_s = 3.8$ , der der protonierten Isonicotinsäure P1'  $\text{pK}_s = 1.8$  (112). Der  $\text{pK}$ -Wert des Komplexes C ist nicht bekannt.

Das vorgeschlagene Modell führt zu folgendem Zeitgesetz :

$$-\frac{d[\text{R}]}{dt} = 2K(k + k'K_b[\text{H}^+])[\text{R}]^2 \quad (74)$$

das mit dem experimentellen Ergebnis aus D.2.3.2.3.1. in Übereinstimmung ist. Die beobachtete Terminationskonstante setzt sich demnach zusammen aus

$$k_{\text{beob}} = Kk + k'KK_b[H^+] \quad (75)$$

Die numerischen Werte sind  $Kk = 3.1 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und  $k'KK_b = 5.6 \cdot 10^8 \text{ M}^{-2} \text{ sec}^{-1}$ . Damit ergibt sich

$$\frac{k'}{k} K_b = 1.8 \cdot 10^3 \text{ M}^{-1}$$

Eine Bestimmung der Einzelgrößen aus den vorliegenden Messungen ist nicht möglich.

Radikal IIIb trägt als einziges der untersuchten Pyridinylradikale eine elektrische Ladung. Wenn man auch für seine Termination an dem Modell einer Bildung des hier zweifach negativ geladenen Komplexes  $C^{2-}$  festhalten will, kann man zur Beschreibung des Bildungsgleichgewichtes von  $C^{2-}$  nicht mehr die Konzentrationen verwenden, sondern muß auf die Aktivitäten zurückgreifen. Unter Benutzung der Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  ergibt sich die Gleichgewichtskonstante

$$K_{\text{IIIb}} = \frac{[C^{2-}] f_C}{[\text{IIIb}^-]^2 f_{\text{IIIb}}} \quad (76)$$

Das Zeitgesetz lautet in Analogie zu Gleichung (69)

$$-\frac{d[\text{IIIb}^-]}{dt} = 2kK_{\text{IIIb}} \frac{f_{\text{IIIb}}^2}{f_C} [\text{IIIb}^-]^2 \quad (77)$$

mit

$$k_{\text{beob}} = 2kK_{\text{IIIb}} \frac{f_{\text{IIIb}}^2}{f_C} = k' \frac{f_{\text{IIIb}}^2}{f_C} \quad (78)$$

oder in logarithmischer Form entsprechend Abb. 47

$$\lg k_{\text{beob}} = \lg k' + 2 \lg f_{\text{IIIb}} - \lg f_C \quad (79)$$

Die Aktivitätskoeffizienten und damit die Gleichgewichtskonzentrationen und die beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{beob}}$  sind eine Funktion der Ionenstärke  $J$ . Hierbei handelt es sich nicht um einen primären kinetischen Salzeffekt (126), sondern um einen sekundären, da die Gleichgewichtskonzentration eines Reaktanden von der Salzkonzentration abhängt. Allerdings sind die Grenzen nicht eindeutig zu ziehen. Faßt man den Komplex  $C^{2-}$  als Übergangszustand auf, liegt ein primärer kinetischer Salzeffekt vor.

Die Bildung des dimeren Komplexes  $C^{2-}$  wird durch die elektrostatische Abstoßung der gleichgeladenen Monomeren erschwert; eine große Ionenstärke vermindert die abstoßenden Kräfte. Für  $J = 0$  ( $f_i = 1$ ) ist die ungeschwächte Ion/Ion-Wechselwirkung im Dimeren  $C^{2-}$  wirksam. Dagegen ist im Komplex C des Neutralradikals IIIa nur eine vergleichsweise schwache Dipol/Dipol-Wechselwirkung vorhanden, die für eine Abschätzung der elektrostatischen Kräfte in guter Näherung als für beide Komplexe C und  $C^{2-}$  gleich angenommen werden kann. Außerdem sollen unterschiedliche Solvatationseinflüsse für die Bildung beider Komplexe vernachlässigt werden. Der Unterschied in den Freien Enthalpien der Bildung von C bzw.  $C^{2-}$  besteht dann allein in der Größe  $\Delta^{\circ}G_e$ , die die Coulomb-Wechselwirkung zweier Anionen beschreibt:

$$\Delta^{\circ}G_{\text{IIIb}} = \Delta^{\circ}G_{\text{IIIa}} + \Delta^{\circ}G_e \quad (80)$$

mit

$$\Delta^{\circ}G_e = N_L \frac{e_o^2}{\epsilon r} \quad (81)$$

Damit ist eine Abschätzung für den Quotienten der Gleichgewichtskonstanten für die Dimerisierung von IIIa und IIIb gegeben, für den gilt

$$\frac{K_{\text{IIIa}}}{K_{\text{IIIb}}} = \exp\left(\frac{\Delta^{\circ}G_e}{RT}\right) = \exp\left(\frac{N_L e_o^2}{\epsilon r RT}\right) \quad (82)$$

Die Dielektrizitätskonstante der Mischung von Propanol(-2)/H<sub>2</sub>O (1:1) wurde bestimmt zu  $\epsilon = 47$ . Der Abstand  $r$  zwischen den Ladungsschwerpunkten kann für die in den Carboxylatgruppen kon-

zentrierten Ladungen innerhalb von  $C^{2-}$  abgeschätzt werden als  $r \approx 7 \text{ \AA}$ . Mit diesen Werten erhält man aus Gleichung (82)

$$K_{IIIa} / K_{IIIb} \approx 5$$

d.d. allein aufgrund der elektrostatischen Abstoßung der Anion-radikale IIIb sollte die Gleichgewichtskonstante für die Bildung seines Dimeren bei der Ionenstärke  $J=0$  um den Faktor fünf kleiner sein als diejenige für die Bildung des neutralen Komplexes aus zwei Radikalen IIIa. Etwa den gleichen Faktor findet man zwischen den beobachteten Terminationskonstanten von  $3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  für die pH-unabhängige Reaktion von IIIa und  $5 \cdot 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  für die auf  $J=0$  extrapolierte Abreaktionsgeschwindigkeitskonstante von IIIb. Dies bedeutet innerhalb des Modells, daß die geschwindigkeitsbestimmenden Reaktionen für die beiden Komplexe C und  $C^{2-}$  gleich schnell und damit vermutlich auch von gleicher Art sein müssen. Die unterschiedlichen gemessenen Geschwindigkeitskonstanten  $k_{\text{beob}}$  lassen sich entsprechend Gleichung (70) allein auf den erwarteten Unterschied der Komplexbildungskonstante K für neutrale und gleichgeladene Radikale zurückführen.

Der Einfluß der Ionenstärke auf die beobachtete Geschwindigkeitskonstante nach Gleichung (79) wird mit der Debye-Hückel-Theorie der Aktivitätskoeffizienten erfaßt (127). Diese liefert für den Aktivitätskoeffizienten  $f_i$  eines Ions der Ladung  $z_i$  die Beziehung

$$\lg f_i = - \frac{z_i^2 e_o^2 N_L}{2.303 \cdot 2 R T \epsilon} - \frac{\kappa}{1 + \kappa a} \quad (83)$$

mit

$e_o$  : Elementarladung

$\epsilon$  : Dielektrizitätskonstante des Lösungsmittels

$a$  : Minimalabstand zwischen dem Zentralion und einem beliebigen anderen Ion

und dem reziproken Radius der Ionenwolke

$$\kappa = \sqrt{\frac{8\pi e_o^2 N_L}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{J} \quad (84)$$

Für die nach Gleichung (79) benötigten Aktivitätskoeffizienten des Radikals und seines dimeren Komplexes ergibt sich

$$2 \lg f_{\text{IIIb}} - \lg f_{\text{C}} = - \frac{e_o^2 N_L}{2.303 \cdot 2 R T \epsilon} \sqrt{\frac{8 \pi e_o^2 N_L}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{J} \times$$

$$\times \left( \frac{2}{1 + \kappa a_{\text{IIIb}}} - \frac{4}{1 + \kappa a_{\text{C}}} \right) \quad (85)$$

und unter Einführung der Näherung  $a_{\text{IIIb}} = a_{\text{C}} = a$  und Einsetzen von (85) in Gleichung (79)

$$\lg k_{\text{beob}} = \lg k' + \frac{e_o^2 N_L}{2.303 R T \epsilon} \sqrt{\frac{8 \pi e_o^2 N_L}{1000 \epsilon k T}} \times$$

$$\times \frac{\sqrt{J}}{1 + a \sqrt{\frac{8 \pi e_o^2 N_L}{1000 \epsilon k T}} \sqrt{J}} \quad (86)$$

Für  $T = 298 \text{ K}$  erhält man nach Einsetzen der Naturkonstanten

$$\lg k_{\text{beob}} = \lg k' + \frac{707,5}{\epsilon^{3/2}} \frac{\sqrt{J}}{1 + \frac{a}{\sqrt{\epsilon}} 2,91 \cdot 10^8 \sqrt{J}} \quad (87)$$

Dabei ist  $a$  in cm einzusetzen.

Dies entspricht formal der experimentellen Abhängigkeit der Geschwindigkeitskonstante von der Ionenstärke, wie sie in Abbildung 47 dargestellt ist. Aus der an die Meßpunkte angepaßten Gerade erhält man den minimalen Ionenabstand  $a = 2.6 \text{ \AA}$  und eine Dielektrizitätskonstante  $\epsilon = 22$ . Gemessen wurde dagegen für das reine Lösungsmittel  $\epsilon = 47$  und für reinen Propanol(-2)  $\epsilon = 18$ . Dieser Abweichung ist jedoch keine große Bedeutung beizumessen. Die relativ hohe NaOH-Konzentration von bis zu  $0.5 \text{ M}$  vermindert die makroskopische Dielektrizitätskonstante. Die mikroskopisch zwischen den Ionen wirksame Dielektrizitätskonstante etwa infolge spezifischer Solvation ist ohnehin nicht zu ermitteln.

Weiter ist zu berücksichtigen, daß Beziehung (83) für die Aktivitätskoeffizienten nur bei kleineren Ionenstärken als den hier vorliegenden gilt. Sie beschreibt zwar in vielen Fällen auch bei größeren Ionenstärken die Verhältnisse noch richtig, wird jedoch meist durch empirische Beziehungen der Form

$$\lg f_i = - \frac{A z_i^2 \sqrt{J}}{1 + B a \sqrt{J}} + C J \quad (88)$$

ersetzt (127), wobei z.B. der experimentell bestimmte Parameter B auch negative Werte annehmen kann. Dabei ist dann eine sinnvolle physikalische Interpretation gar nicht mehr möglich. Schließlich sei darauf hingewiesen, daß die Deutung der Meßergebnisse für die Termination des Anionradikals IIIb mit Hilfe eines von der Ionenstärke abhängigen Gleichgewichtes nur vorläufigen Charakter haben kann. Neben den ausstehenden Beweisen für die Existenz des Dimeren  $C^{2-}$  ist vor allem in weiteren Untersuchungen zu prüfen, ob der gleiche sekundäre Salzeffekt auch mit anderen Elektrolyten beobachtet wird oder ob es sich entgegen der gegebenen Interpretation um einen spezifischen Einfluß der Natronlauge handelt.

### D.3.3. Die Terminationsreaktionen nach erster Ordnung

#### D.3.3.1. Das 1-H-Pyridinylradikal (I)

Die Messungen in den Abschnitten D.2.1.2.1. und D.2.1.2.2. zeigen, daß die 1-H-Pyridinylradikale in reinem Propanol(-2) in einer schnellen Reaktion nach erster Ordnung abreagieren, die in Gegenwart von Aceton nicht beobachtet wird. Eine Interpretation dieser unerwarteten Ergebnisse wird insbesondere das Ausbleiben dieser schnellen Termination bei Anwesenheit von Aceton erklären müssen.

Als weitgehend gesichert kann der Mechanismus der Bildung der Radikale gelten, wie er in Abbildung 50 dargestellt ist. Er entspricht sowohl den eigenen stationären Messungen (D.2.1.2.1.) als auch den photochemischen Untersuchungen anderer Autoren an Pyridin in Methylcyclohexan oder Methanol (107) und an 3,5-

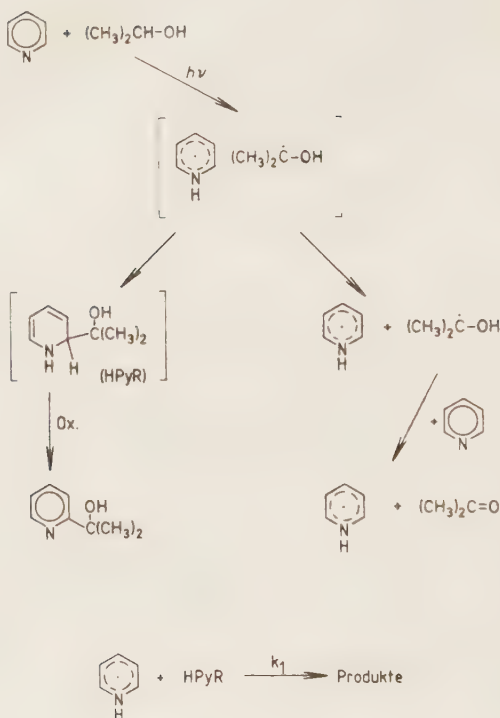


Abb. 50

Reaktionsschema für die Bildung und mögliche Abreaktion des 1-H-Pyridinylradikals bei der Photolyse von Pyridin in Propanol(-2).

Dicarboalkoxyppyridinen in Alkoholen (15). Unter den Versuchsbedingungen kann allein Pyridin elektronisch angeregt werden. Es abstrahiert vom Propanol(-2) ein H-Atom und bildet mit dem Lösungsmittelradikal ein Radikalpaar in einem Lösungsmittelkäfig. Für die photochemischen Reaktionen von Acridin und 9-Methylacridin in Alkoholen und Äthern konnten die entsprechenden Radikalpaare durch CIDNP nachgewiesen und als Singulett-Zustände erkannt werden (108). Innerhalb des Käfigs können beide Radikale kombinieren unter Bildung eines Dihydro-

pyridinderivates HPyR, das nicht stabil ist und unter Rearomatisierung ein substituiertes Pyridinmolekül ergibt. Dies wurde für Pyridin in Methylcyclohexan beobachtet (107). Im Falle der 3,5-Dicarboalkoxyppyridine sind die Dihydroverbindungen dagegen stabil, und die Addukte mit den Lösungsmittelradikalen konnten isoliert werden (15).

Bei dem bisher betrachteten Reaktionsverlauf treten keine freien Radikale auf; es ist kein ESR-Signal zu erwarten. Dies entspricht den Beobachtungen bei der Photolyse von Pyridin in Methanol oder Äthanol, bei der trotz deutlich erkennbarer photochemischer Prozesse kein ESR-Signal zu sehen ist. Für das relativ sperrige Hydroxyisopropylradikal ist dagegen die Kombinationsreaktion im Lösungsmittelkäfig so langsam, daß ein Teil der Radikale aus dem Käfig entweichen kann. Dabei wird nur das ESR-Spektrum von I beobachtet, da die Lösungsmittelradikale sehr schnell mit Pyridin zu einem weiteren 1-H-Pyridinylradikal abreagieren. Dieser angenommene Mechanismus wird gestützt durch Untersuchungen von T.J.van Bergen und R.M. Kellogg (15), die bei der Photolyse von 3,5-Dicarbomethoxy-pyridin in Methanol mit einer Ausbeute von 92% Rekombinationsprodukte mit dem Lösungsmittelradikal  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  erhielten, während in Propanol(-2) neben nur 22% solcher Produkte 43% dimerisierte Pyridine beobachtet wurden.

Für die freien 1-H-Pyridinylradikale muß nach den experimentellen Ergebnissen eine Terminationsreaktion nach erster Ordnung möglich sein, die schneller ist als die bei Gegenwart von Aceton gemessene Bildung von dimeren Komplexen. Da es wenig wahrscheinlich scheint, daß es sich dabei um einen spontanen Zerfall des Radikals handelt, der durch Aceton verhindert werden müßte, kann es sich nur um eine Reaktion nach pseudo-erster Ordnung handeln. Als Reaktionspartner scheiden Propanol(-2) und Pyridin aus, da diese ja bei den Messungen mit Aceton ebenfalls zugegen waren. Innerhalb des Reaktionsschemas von Abb.50 bleibt als Partner allein das Produkt der Käfigreaktion HPyR, das unter den quasistationären Meßbedingungen und bei einer hohen Ausbeute der Kombination im Käfig durchaus in genügend hoher Konzentration vorhanden sein könnte. Bei Gegenwart von Aceton spielt andererseits die Radikalbildung über den Mechanismus

der Abbildung 50 eine untergeordnete Rolle; es werden nur wenige Radikalpaare gebildet. Eventuell doch entstandene Dihydropyridinderivate HPyR könnten außerdem durch Aceton oxidiert werden. Die Termination von I mit HPyR nach pseudo-erster Ordnung ist entsprechend langsam und neben der Reaktion nach zweiter Ordnung nicht zu erkennen.

Eine zweite Deutung der experimentellen Ergebnisse geht davon aus, daß die unterschiedliche Bildung der Radikale I mit und ohne Aceton mit einer Differenz der bei der elektronischen Anregung absorbierten Energie  $\Delta E$  verbunden ist. Aceton hat ein Absorptionsmaximum bei  $\lambda_{\max} = 275$  nm, Pyridin bei  $\lambda_{\max} = 255$  nm. Dieser Verschiebung der Absorptionsmaxima entspricht eine Energiedifferenz  $\Delta E = 34$  kJ/mol. Da bei beiden Mechanismen der Radikalbildung aus einem absorbierten Lichtquant letztlich zwei 1-H-Pyridinylradikale entstehen, bedeutet dies, daß bei den Untersuchungen ohne Aceton eine zusätzliche Energie von 17 kJ/mol Radikal I aus dem Photolyselicht aufgenommen wird. Es wäre denkbar, daß diese Überschußenergie einen Reaktionsweg eröffnet, der bei der Radikalbildung über die Anregung von Aceton nicht möglich ist. Für Gasphasenreaktionen sind formal ähnliche Fälle bekannt (128). In Lösungen sollte die Überschußenergie natürlich sehr schnell an die Umgebung abgegeben werden. Eventuell wird jedoch gerade dadurch der Reaktionsweg eröffnet. Über die Art der Reaktion und mögliche Reaktionspartner lassen sich bei diesem Modell keine Aussagen machen. Der entscheidende Grund für das unterschiedliche Verhalten des 1-H-Pyridinylradikals in Propanol(-2) oder in Propanol(-2)/Aceton dürfte in jedem Fall bei den unterschiedlichen Bildungsmechanismen liegen. Alle vorliegenden photochemischen Untersuchungen zeigen, daß bei der Bestrahlung von Pyridin keine einheitlichen Produkte erhalten werden; man wird daher immer mit Parallelreaktionen rechnen müssen. Die Aufteilung auf die verschiedenen Wege ist offenbar stark von den Versuchsbedingungen abhängig.

### D.3.3.2. Das Isonicotinsäureradikal (IIIa)

Das unterschiedliche Verhalten des Radikals IIIa in Propanol (D.2.3.1.) oder in Propanol/Wasser (1:1) (D.2.3.2.) kann nicht auf den Bildungsmechanismus der Radikale zurückgeführt werden. In beiden Fällen kann allein die Isonicotinsäure unter den Versuchsbedingungen elektronisch angeregt werden. Deren Konzentration ist allerdings bei den Messungen in Wasser/Alkohol um den Faktor 30 größer als bei den Untersuchungen in Propanol(-2). Die größere Lebensdauer im reinen Alkohol kann nur mit einer gegenüber der wässrigen Lösung verminderten Terminationsgeschwindigkeitskonstante erklärt werden. Nach dem vorgeschlagenen Modell für die Abreaktion nach zweiter Ordnung (D.3.2.4.) und Gleichung (74) müssen daher durch Zugabe von Wasser die Gleichgewichtskonstante  $K$  für die Bildung des dimeren Komplexes C und/oder die Geschwindigkeitskonstante  $k$  der Abreaktion von C nach Gleichung DIX bzw. die Geschwindigkeitskonstante der nachgelagerten Hydrolyse, wenn diese den geschwindigkeitsbestimmenden Schritt darstellt, erhöht werden. Ein ähnlicher Einfluß der Lösungsmittelpolarität auf die Stabilität von substituierten 1-Alkylpyridinylradikalen wurde auch von E.M.Kosower et al.(5) beobachtet und mit einer durch Erhöhung der Dielektrizitätskonstante begünstigten Ladungstrennung bei der Disproportionierung begründet (vgl. D.3.2.4.).

Da die Termination von IIIa in Propanol(-2) nach erster Ordnung verläuft, muß infolge des fehlenden Wassers die Abreaktion nach zweiter Ordnung so langsam sein, daß sich den Radikalen ein neuer Reaktionsweg eröffnet, der nicht über die Bildung eines dimeren Komplexes verläuft. Über Art und mögliche Reaktionspartner dieser Termination können keine Aussagen gemacht werden. Auch aus der ermittelten Aktivierungsenergie von  $16.6 \pm 2.0$  kJ/mol, die damit unter der für Diffusion in Propanol(-2) liegt, lassen sich für eine Reaktion erster Ordnung keine eindeutigen Hinweise gewinnen. Die stationären Messungen aus D.2.3.1.1. zeigen bereits, daß insgesamt ein komplexes chemisches System vorliegt, das man nicht durch die Beobachtung nur eines Zwischenproduktes verstehen kann.

E.      Untersuchungen zur Addition von  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikalen  
=====

an Imidazol und Coffein  
=====

E.1.    Aufnahme und Interpretation der Spektren

Bei den Radikalen, die bei der Photolyse von Imidazol- oder Coffein-haltigen Lösungen beobachtet und untersucht worden sind, handelt es sich um Verbindungen, die bisher noch nicht in der Literatur beschrieben oder durch ihre ESR-Spektren charakterisiert worden sind. Bevor auf die Terminationskinetik dieser Radikale eingegangen wird, sollen daher zunächst die Spektren beschrieben und diskutiert werden.

E.1.1. Das Imidazolradikal (VI)

Versuche, unter ähnlichen Bedingungen wie beim Pyridin und den substituierten Pyridinen durch in-situ-Photolyse Radikale zu erzeugen, waren nur dann erfolgreich, wenn den Lösungen Säure ( $\text{HClO}_4$  oder  $\text{HCl}$  in Wasser) zugesetzt wurde. Die Abbildung 51 zeigt das ESR-Spektrum eines kurzlebigen Zwischenproduktes (VI), das bei der Photolyse von 0.5 M Imidazol in Propanol(-2) unter Zusatz von 10 Vol% Aceton und 6 Vol% 70%iger Perchlorsäure (0.66 M  $\text{HClO}_4$ ) beobachtet wird. Dem Spektrum sind einige Linien des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals (V) überlagert (gekennzeichnet durch die Pfeile in Abb.51), das bei Abwesenheit von Imidazol erheblich intensivere Linien zeigt.

Das Spektrum von VI besteht aus zwei Gruppen von je neun Linien, die bei einer Linienbreite von etwa 0.4 Gauss praktisch äquidistant sind. Die Aufspaltung innerhalb einer Gruppe ist 6.36 G, die Aufspaltung zwischen den beiden Gruppen 43.62 G, der g-Faktor beträgt 2.00324. Die Hochfeldgruppe ist deutlich intensiver als die Tieffeldgruppe; das gleiche gilt für die Linien des Radikals V.

Das Spektrum des vom Imidazol abgeleiteten Radikals wird auch beobachtet, wenn eine Lösung von Imidazol in Propanol(-2) in Gegenwart von  $\text{H}_2\text{O}_2$  (4 Vol% Perhydrol) und 70%iger Perchlorsäure (6 Vol%) photolysiert wird. Wird Propanol durch Äthanol oder

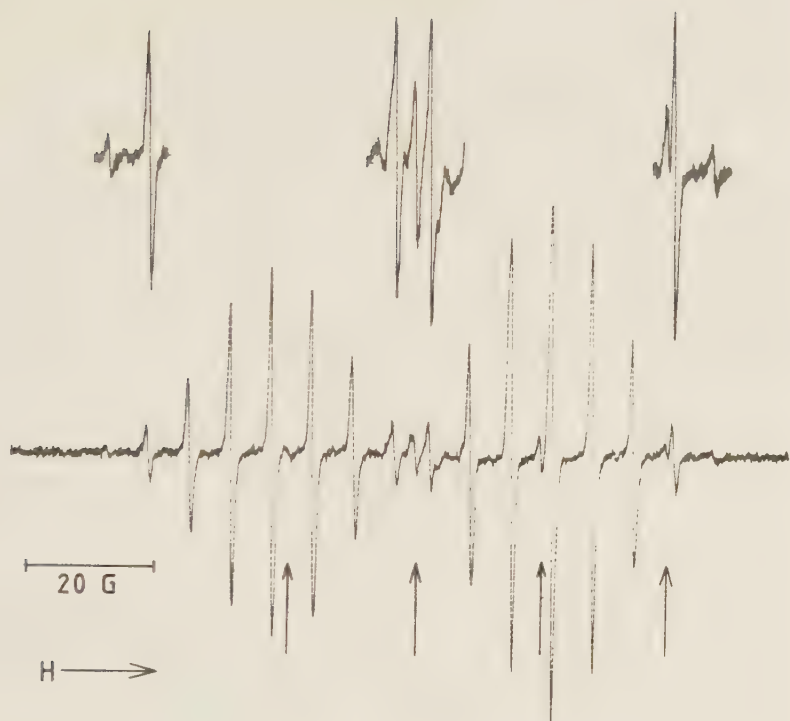


Abb. 51

ESR-Spektrum bei der Photolyse von 0.5 M Imidazol in Propanol(-2) unter Zusatz von Aceton (10 Vol%) und 70%iger Perchlorsäure (6 Vol%) bei 24 °C

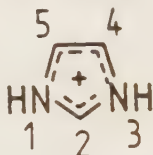
Aufnahmebedingungen:  $H_m = 0.5$  G; Mikrowellenleistung 2 mWatt; Verstärkung  $1 \cdot 10^4$  bzw.  $5 \cdot 10^4$  für die Außenlinien der beiden Gruppen der großen Dublettaufspaltung; die Pfeile markieren die zum Radikal V gehörenden Linien.

Methanol ersetzt, spalten die Linien des Spektrums in weitere Dubletts (relative Intensität 1:1) bzw. Triplets (relative Intensität 1:2:1) auf. Kopplungskonstanten und g-Faktoren dieser Radikale sind in der Tabelle 17 zusammengefaßt.

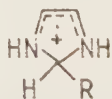
Wird anstelle von Imidazol unter gleichen Bedingungen dagegen 2-Methyl-, 2-Äthyl- oder 2-Isopropylimidazol eingesetzt, so wird

nur das Spektrum des Hydroxyisopropylradikals beobachtet. Alkylsubstituenten in anderen Positionen verhindern die Bildung eines kurzlebigen Zwischenproduktes offenbar nicht. Mit 1-Methyl- und 4(5)-Methylimidazol werden ESR-Spektren erhalten (129), die wegen der fehlenden Symmetrie komplizierter sind als das Spektrum von VI und innerhalb dieser Arbeit nicht näher behandelt werden sollen. Es gibt jedoch deutliche Ähnlichkeiten zwischen den Spektren (z.B. die große Dublettaufspaltung von über 40 G), so daß die Radikale mit Sicherheit von gleicher Struktur sind.

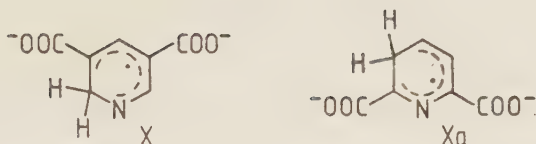
Diese Ergebnisse legen folgende Deutung nahe: Imidazol liegt in stark saurer Lösung in protonierter Form vor:



Die Hydroxyalkylradikale  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{OH}$ ,  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}\text{H}-\text{OH}$  und  $\dot{\text{C}}\text{H}_2\text{OH}$ , die photolytisch aus Propanol(-2) und Aceton (130) oder aus Propanol(-2), Äthanol und Methanol durch Wasserstoffabstraktion mit  $\text{OH}\cdot$ -Radikalen entstehen (95), lagern sich in Position 2 des Imidazoliumkations an und bilden die Radikale VI, VIa und VIb.



Die besonders charakteristische Dublettaufspaltung von ca. 43 G wird auf das  $\text{CH}$ -Proton in Position 2 zurückgeführt. Ähnliche Werte werden für die  $\beta$ -Kopplungskonstante von 47.7 G im Cyclohexadienylradikal (131) und für die Aufspaltung der beiden äquivalenten Protonen in Position 6 bzw. 5 (ca. 44 G) der Radikale X und Xa berichtet. X und Xa wurden von H. Zeldes und R. Livingston (132) bei der Photolyse der Pyridincarbonsäuren in alkalischer Propanol(-2) -Lösung beobachtet.



Die Hyperfeinstruktur innerhalb der beiden identischen Gruppen des Spektrums (Abb. 51) wird durch je zwei äquivalente  $N^{14}$ -Kerne, NH-Protonen und CH-Protonen erzeugt, wobei die Kopplungskonstanten dieser Kerne zufällig etwa gleich sind. Geringe Abweichungen sind wegen der großen Linienbreiten ohnehin nicht zu erkennen. Für gleiche Kopplungskonstanten  $a_1^N = a_3^N = a_{NH(1)}^H = a_{NH(3)}^H = a_{CH(4)}^H = a_{CH(5)}^H = 6.36 \text{ G}$  ergeben sich in guter Übereinstimmung mit dem experimentellen Spektrum die theoretischen Intensitäten zu 1:6:17:30:36:30:17:6:1.

Es konnte darüberhinaus gezeigt werden, daß ein Proton mit der Kopplungskonstante von 6.36 G durch ein Deuterium ersetzt werden kann. Dazu wurde das Radikal in einer Lösung erzeugt, die anstelle von  $HClO_4$  5 Vol%  $DCl$  (38%ig in  $D_2O$ ) enthielt. Neben den Linien des Spektrums von VI werden Linien aus dem Spektrum des Radikals beobachtet (Abbildung 52), das bei Austausch eines NH-Protons gegen Deuterium erwartet wird. Aus Intensitäts- und Überlagerungsgründen kann das Radikal, das bei Austausch beider NH-Protonen gegen Deuteronen entsteht, nicht erkannt werden. Die Pfeile in Abb. 52 zeigen auf Linien des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals.

Die zusätzlichen Aufspaltungen in den Spektren der Radikale VIa und VIb (Tabelle 17) werden auf eine  $\gamma$ -Kopplung des ungepaarten Elektrons mit dem CH-Proton des Substituenten  $-CH(OH)CH_3$  von 0.90 G (Radikal VIa) bzw. den beiden äquivalenten CH-Protonen des Substituenten  $-CH_2OH$  von 0.68 G (Radikal VIb) zurückgeführt. Die  $\delta$ -Kopplung mit den  $CH_3$ -Protonen in den Radikalen VI und VIa kann nicht aufgelöst werden. Sie trägt möglicherweise zur Linienbreite bei: das Spektrum von VIb hat mit einer Linienbreite von 0.2 G die schärfsten Linien.

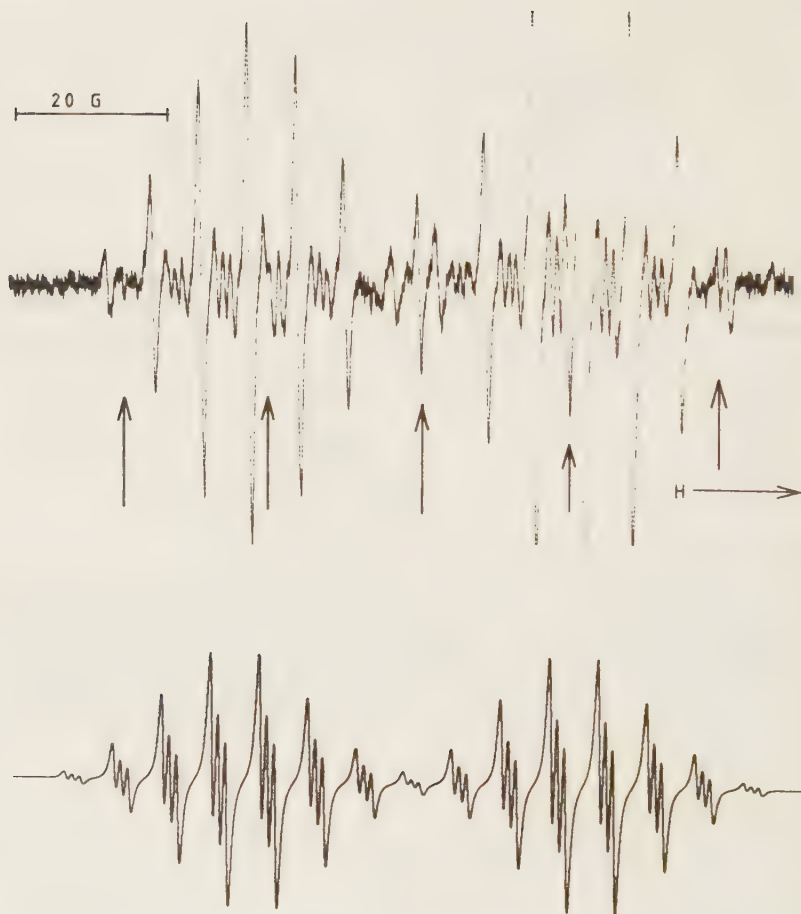


Abb. 52

oben: ESR-Spektrum bei der Photolyse von 0.5 M Imidazol in Propanol(-2) unter Zusatz von Aceton (10 Vol%) und 5 Vol% DCl (38%ig in  $D_2O$ ) bei 24 °C; Aufnahmebedingungen:  $H_m = 0.4$  Gauss, Mikrowellenleistung 2 mWatt,  $G = 1 \cdot 10^5$ ; die Pfeile markieren die zum Radikal V gehörenden Linien.

unten: simuliertes Spektrum des Radikals, das aus VI durch den Austausch eines NH-Protons gegen ein Deuteron entsteht.

Die vorliegenden Ergebnisse zeigen, daß photochemisch erzeugte Hydroxyalkylradikale das Imidazoliumkation im Unterschied zu den Pyridinium- und Diaziniumkationen (10) (Pyrazin, Pyrimidin und Pyridazin) nicht unter Bildung eines Radikals XI reduzieren, sondern sich an das Imidazoliumkation anlagern. Radikal XI



XI

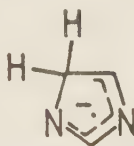


XIa

oder sein Anion XIa sollten Kopplungskonstanten aufweisen (Abschätzung aufgrund von HMO-Rechnungen), die sich eindeutig von denen der hier gefundenen Radikale VI (a,b) unterscheiden. Radikal XI ist bisher noch nicht nachgewiesen worden. Das Anion XIa ist selbst in einer Argon-Matrix bei 4 K nicht stabil, sondern lagert sich nach esr-spektroskopischen Untersuchungen von Kasai und McLeod (133) in eine der tautomeren Formen XIb



H H XIb



XIc

oder XIc um. Die von Kasai und McLeod beobachtete Triplettaufspaltung von 50 G ist ein Beweis für die Strukturen XIb oder XIc und hat etwa die Größe der in den Radikalen VI (a,b) beobachteten Dublettaufspaltung. Da im ESR-Spektrum von XIb oder XIc keine weiteren Einzelheiten erkennbar sind, erscheint die Interpretation der genannten Autoren durch die Struktur XIc als nicht ausreichend gesichert. Das Radikal XIb ist die Anionform des Grundkörpers der Radikale VI (a,b).

Radikal XIa und das Dianion des Radikals XI werden durch gewisse Substituenten offenbar stabilisiert: Neta und Mitarbeiter (134) erhielten die ESR-Spektren verschiedener Dissoziationsstufen des Radikals des 4(5)-Nitroimidazols bei der in-situ-Bestrahlung des 4(5)-Nitroimidazols mit 2.8 MeV-Elektronen in wässrig-alkoholischer Lösung. Sie schrieben die Spektren dem

| Radikal/Lösung                                                                                       | N<br>a <sub>1</sub> | H<br>a <sub>1</sub> | H<br>a <sub>2</sub> | N<br>a <sub>3</sub> | H<br>a <sub>3</sub> | H<br>a <sub>4</sub> | H<br>a <sub>5</sub> | H<br>a (R) | g       | Bemerkung |
|------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|---------------------|------------|---------|-----------|
| VI/ 0.5 M Imidazol<br>in Propanol(-2) mit<br>10 Vol% Aceton und<br>6 Vol% 70%ige HClO <sub>4</sub>   | 6.36                | 6.36                | 43.62               | 6.36                | 6.36                | 6.36                | 6.36                | -          | 2.00324 | a, b, c   |
| VI/ 0.5 M Imidazol<br>in Propanol(-2) mit<br>4 Vol% Perhydrol und<br>6 Vol% 70%ige HClO <sub>4</sub> | 6.37                | 6.37                | 43.42               | 6.37                | 6.37                | 6.37                | 6.37                | -          | 2.00332 | a, b, c   |
| VIa/ 0.5 M Imidazol<br>in Äthanol mit 4<br>Vol% Perhydrol und<br>6 Vol% 70%ige HClO <sub>4</sub>     | 6.45                | 6.45                | 42.69               | 6.45                | 6.45                | 6.45                | 6.45                | 0.90       | 2.00329 | a, b, d   |
| VIb/ 0.5 M Imidazol<br>in Methanol mit 4<br>Vol% Perhydrol und<br>6 Vol% 70%ige HClO <sub>4</sub>    | 6.44                | 6.44                | 43.13               | 6.44                | 6.44                | 6.44                | 6.44                | 0.68       | 2.00320 | a, b, e   |

(a) Genauigkeit der Protonenkopplungskonstante  $a_2^H$ :  $\pm 0.03$  G. Genauigkeit des g-Faktors:  $\pm 5 \cdot 10^{-5}$   
 (b) Die Kopplungskonstanten von ca. 6.4 G sind Mittelwerte ( $\pm 0.05$  G) aus den gemessenen Aufspaltungen.

(c) R =  $-C(OH)(CH_3)_2$  (d) R =  $-CH(OH)CH_3$  (e) R =  $-CH_2OH$

# Tabelle 17

Kopplungskonstanten  $a_i^X$  (G) und g-Faktoren einiger vom Imidazol abgeleiteter Radikale bei 22 bis 25 °C; die Ringposition i bezieht sich auf die Formel des Imidazoliumkations im Text.

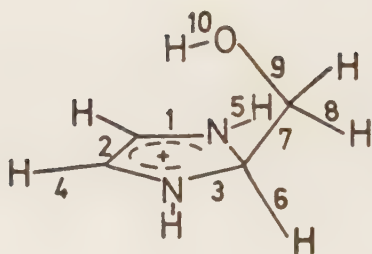
4-Nitroanionradikal mit der Struktur XIa (pH 6 bis 10) bzw. dem entsprechenden Dianion (pH 13 bis 14) zu. Die angegebenen Kopplungskonstanten haben keine Ähnlichkeit mit denen der in dieser Arbeit beobachteten Radikale. Kiesele (135) fand, daß das Dianion des Radikals XI durch drei Phenylgruppen in den Positionen 2, 4 und 5 soweit stabilisiert wird, daß das ESR-Spektrum bei  $-50^{\circ}\text{C}$  in Dimethoxyäthan gemessen werden kann.

Die Addition der Hydroxyalkylradikale kann in Position 2 oder 4(5) des Imidazoliumkations erfolgen. Aus dem Auftreten äquivalenter Kopplungskonstanten in den Radikalen VI (a,b) kann geschlossen werden, daß die Addition in Position 2 erfolgt. Dies wird durch HMO-Berechnungen der Spindichten in den Radikalen und der Freien Valenzen im Imidazoliumkation sowie durch INDO-Rechnungen für die Kopplungskonstanten gestützt. Als Modell für die Berechnung der  $\pi$ -Spindichte in den Radikalen VI (a,b) wurde das Diazabutadien-Radikalanion mit fünf  $\pi$ -Elektronen benutzt. Als Coulomb-Integral-Parameter der Stickstoffzentren wurde  $h_N = 1.0$  gewählt (136). Alle Spindichten wurden mittels Störungsrechnung zweiter Ordnung (137) ausgehend vom Butadien ermittelt. Tabelle 18 zeigt eine Zusammenstellung der Ringprotonenkopplungskonstanten, die aus den berechneten HMO-Spindichten mit Hilfe der  $\sigma$ - $\pi$  Spinpolarisationsparameter  $Q_{CH}^H = -28.6\text{ G}$  und  $Q_{NH}^H = -27.1\text{ G}$  erhalten werden. Es wurden die experimentellen Parameter  $Q_{CH}^H$  und  $Q_{NH}^H$  von Zeldes und Livingston (10) gewählt, weil die Radikale VI (a,b) wegen ihrer Protonierung positiv geladen sind.

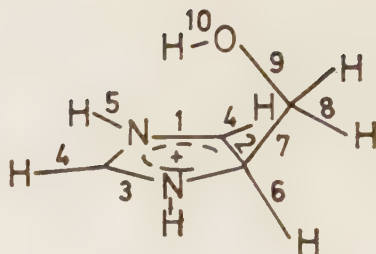
Für die Freien Valenzen an den Positionen 2 und 4(5) des Imidazoliumkations ergeben sich mit einem HMO-Modell für verschiedene Coulomb-Integral-Parameter  $h_N$  folgende Werte :

| $h_N$ | Pos. 2 | Pos. 4(5) |
|-------|--------|-----------|
| 0.5   | 0.4305 | 0.4229    |
| 1.0   | 0.4532 | 0.4319    |
| 1.5   | 0.5012 | 0.4523    |
| 2.0   | 0.5668 | 0.4763    |

Danach ist die Freie Valenz in Position 2 für alle Parameter  $h_N$  größer als in Position 4(5). Auch die Kopplungskonstanten



A



B

Bindungslängen (Å)

|       |       |        |       |
|-------|-------|--------|-------|
| 1 C-N | 1.341 | 6 C-H  | 1.090 |
| 2 C-C | 1.411 | 7 C-C  | 1.540 |
| 3 C-N | 1.446 | 8 C-H  | 1.090 |
| 4 C-H | 1.101 | 9 C-O  | 1.430 |
| 5 N-H | 1.017 | 10 O-H | 0.960 |

Bindungswinkel (Grad)

|       |       |
|-------|-------|
| N-C-N | 97.4  |
| C-N-C | 114.8 |
| N-C-C | 106.5 |
| C-O-H | 109.0 |

| Radikal | Kern | Position | HMO    | INDO   | experimentell |
|---------|------|----------|--------|--------|---------------|
| A       | H    | 1, 3     | - 7.24 | - 9.05 | 6.44          |
|         | N    | 1, 3     |        | 6.98   | 6.44          |
|         | H    | 4, 5     | - 6.66 | - 3.76 | 6.44          |
|         | H    | 2        |        | 42.97  | 43.13         |
|         | H    | Substit. |        | - 0.72 | 0.68          |
| B       | H    | 1        | - 1.14 | 5.25   |               |
|         | H    | 3        | - 2.98 | - 6.48 |               |
|         | N    | 1        |        | - 6.88 |               |
|         | N    | 3        |        | 4.26   |               |
|         | H    | 2        | - 6.70 | -13.08 |               |
|         | H    | 4        |        | 72.4   |               |
|         | H    | 5        | -17.55 | -10.63 |               |
|         | H    | Substit. |        | - 0.05 |               |
|         | H    | Substit. |        | - 1.03 |               |

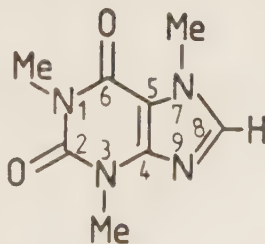
Tabelle 18

Berechnete Kopplungskonstanten  $a_1$  (Gauss) der Radikale A und B und experimentelle Werte für Radikal VIb; HMO-Rechnungen mit den im Text genannten Parametern.

aus dem HMO-Modell (Tabelle 18) deuten auf eine Addition in Position 2 unter Bildung des symmetrischen Radikals A. Zusätzlich wurden die Kopplungskonstanter von A und B mit INDO-Rechnungen (115) ermittelt. Die Geometrie von A wurde zunächst mit einem MINDO-Programm optimiert; für B wurde die Ringgeometrie von A unverändert übernommen. Auch nach diesen Berechnungen (vgl. Tabelle 18) sollten die Radikale VI (a,b) in der Form A vorliegen. Insbesondere die fehlende Symmetrie des Modells B und die daraus resultierende große Anzahl verschiedener Kopplungskonstanter machen eine zufällige Gleichheit all dieser Kopplungskonstanter gänzlich unwahrscheinlich.

#### E.1.2. Das Coffeinradikal (VII)

Angeregt durch Beobachtungen von Connolly und Linschitz (17, 138) sowie von D.Elad mit verschiedenen Mitarbeitern (19-24) wurden die mit Imidazol und seinen Alkylderivaten durchgeführten Messungen auf das Purinsystem ausgedehnt, das ja formal einen Imidazolring enthält. Als Substanz wurde das leicht erhältliche und unter den Versuchsbedingungen relativ gut lösliche Coffein (1.3.7-Trimethylxanthin) gewählt.



Bei der Photolyse von Coffein (ca. 40 mM) in Dioxan oder Propanol(-2) werden sehr schwache ESR-Signale beobachtet. Die Zugabe von Aceton zu diesen Lösungen erhöht die Intensität, ermöglicht jedoch wegen des immer noch schlechter Signal-Rausch-Verhältnisses keine Untersuchung der Spektren. Erst die Zugabe von Perchlorsäure im Überschuß (bezogen auf das gelöste Coffein) ergibt ESR-Spektren von ausreichender Intensität, während gleiche Mengen HCl keinen deutlichen Einfluß haben. Versuche

mit  $\text{H}_2\text{SO}_4$  oder  $\text{HNO}_3$  mußten abgebrochen werden, da diese Säuren mit Coffein in Propanol(-2) schwerlösliche Salze bilden. Die Abbildung 53 zeigt ein Spektrum, das bei der Photolyse einer Lösung von 40 mM Coffein und 0.55 M Perchlorsäure in Propanol(-2) unter Zusatz von 10 Vol% Aceton erhalten wurde. Auffallend sind eine Gesamtbreite von 125 G und die Linienbreite von etwa 1 G. Zu erkennen sind eine kleine Kopplung von 2.7 G, zu der vermutlich ein Quartett der relativen Intensitäten 1:3:3:1 gehört, und eine Kopplung von 10.3 G. Vermutet wird außerdem eine große Dublettaufspaltung wie beim Imidazolradikal VI, deren Größe sich jedoch aus dem Spektrum der Abb.53 nicht eindeutig bestimmen läßt. Verändert man die Zusammensetzung der Lösung durch die Zugabe von Wasser (etwa 65 Vol%), erhält man das in Abbildung 54 gezeigte Spektrum, das zwar viel weni-

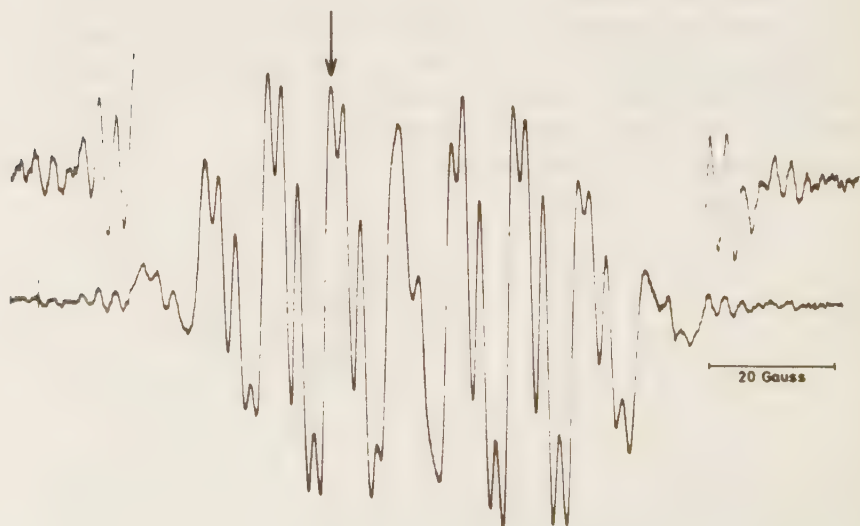


Abb. 53

Spektrum des Coffeinradikals bei 24 °C in einer Lösung von etwa 40 mM Coffein und 0.55 M  $\text{HClO}_4$  in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton; Aufnahmebedingungen:  $H_m = 1.0$  Gauss,  $G = 1 \cdot 10^4$  bzw.  $8 \cdot 10^4$  Mikrowellenleistung 15 mWatt

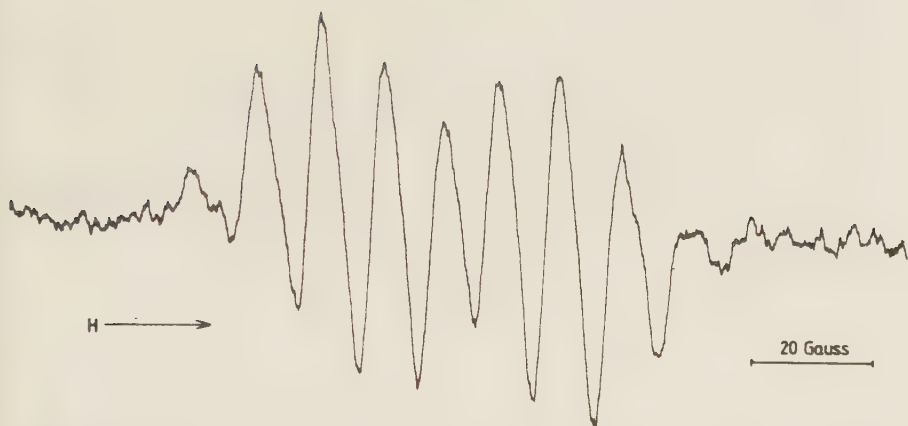


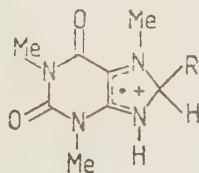
Abb. 54

Spektrum des Coffeinradikals bei 24 °C in einer Lösung von 39 mM Coffein und 0.55 M  $\text{HClO}_4$  in Wasser mit 10 Vol% Aceton und 25 Vol% Propanol(-2); Aufnahmebedingungen:  $H_m = 4.0$  Gauss,  $G = 1 \cdot 10^5$ , Mikrowellenleistung 4 mWatt

ger intensiv ist als das der Abb.53, das aber deutlich eine große Dublettaufspaltung erkennen läßt und die Bestimmung der Kopplungskonstante von 30 G ermöglicht.

Der g-Faktor in der wasserfreien Lösung ergibt sich zu  $2.00368 \pm 0.00004$  ohne Korrekturen für Kopplungen zweiter Ordnung als Mittelwert aus fünf Messungen bei verschiedenen Säurekonzentrationen. Mit der Kopplung eines einzelnen Protons von  $a_H = 30$  G ergibt sich der korrigierte g-Faktor  $g = 2.00364 \pm 0.00004$ .

Eine Analyse der Hyperfeinstruktur des Spektrums ist bisher nicht gelungen. Es soll daher für das Radikal in Analogie zu den Messungen am Imidazol zunächst folgende Struktur angenommen werden :



VII

Die gleiche Struktur mit Ausnahme der Protonierung am Stickstoffatom in Position 9 wird auch von C.Nicolau (139) angegeben für ein Radikal, das bei der Addition von  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikalen an Coffein entstehen soll. Die Alkoholradikale wurden zuvor in einer Mischungstechnik mit dem System  $Ti^{3+}/H_2O_2$  erzeugt. Bei einem pH-Wert von 2.5 in Propanol(-2) hat der Autor einen g-Faktor von 2.0030 gemessen. Folgende Kopplungskonstanten werden angegeben (Ringbezeichnung s. S. 181) :

$$\begin{aligned} a_{H8} &= 30 \text{ G} \\ a_{N9} &= a_{N7} = 9.5 \text{ G} \\ a_{N1} &= 3 \text{ G} \end{aligned}$$

Die mit diesen Werten von Nicolau durchgeführte Simulation ist jedoch falsch, da die kleinste Kopplung ein Triplett mit dem Intensitätsverhältnis 1:2:1 aufweist. Eventuell handelt es sich bei den veröffentlichten experimentellen und simulierten Spektren um das Additionsprodukt von Coffein mit  $\cdot CH_2OH$ , das von Nicolau ebenfalls untersucht worden ist. Merkwürdigerweise soll bei diesem die kleine Stickstoffaufspaltung von  $a_{N1} = 3 \text{ G}$  fehlen. Zur Klärung dieser Fragen wurden Messungen durchgeführt unter Bedingungen, bei denen eine Addition von photolytisch erzeugten Radikalen  $\cdot CH_2OH$  an Coffein erwartet werden kann nach den Erfahrungen mit Imidazol. Tatsächlich wird bei der in-situ-Photolyse von Coffein (40 mM) in Methanol mit 0.55 M  $HClO_4$  und  $H_2O_2$  (10 Vol% Perhydrol) das in Abb. 55 gezeigte ESR-Spektrum eines kurzlebigen Zwischenproduktes erhalten. Auch dieses Spektrum ist jedoch verschieden von dem von Nicolau angegebenen Spektrum, so daß unklar bleibt, welches Spektrum in der Arbeit (139) veröffentlicht ist. Falls es sich wie angegeben um das mit Propanol(-2) erhaltene Radikal handelt, könnten die Abweichungen von den von mir erhaltenen Spektren zum Teil an den unterschiedlichen pH-Werten und Wasseranteilen liegen. Die angegebenen Kopplungskonstanten und g-Faktoren liegen innerhalb von Grenzen, die aufgrund der großen Linienbreiten und der verschiedenen Lösungsmittel zu erwarten sind. Da bei den eigenen Untersuchungen die Signalstärke mit wachsender Säurekonzentration ansteigt, wird angenommen, daß das Additionsprodukt im

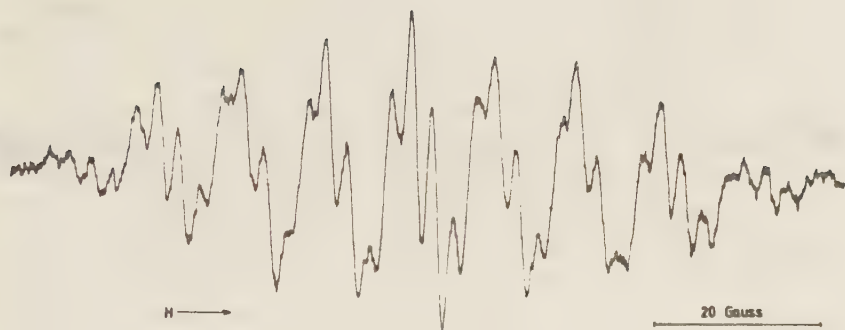


Abb. 55

ESR-Spektrum bei der Photolyse von 40 mM Coffein in Methanol mit 0.55 M  $\text{HClO}_4$  und  $\text{H}_2\text{O}_2$  (10 Vol% Perhydrol) bei 24 °C; Aufnahmebedingungen:  $H_m = 1.0$  Gauss,  $G = 1 \cdot 10^5$ , Mikrowellenleistung 4 mWatt

Gegensatz zu den Angaben von Nicolau (pH 2.5) am Stickstoffatom 9 bei den Versuchsbedingungen (pH < 1) protoniert ist.

In weiteren Versuchen wurde Coffein ersetzt durch den Grundkörper Xanthin, durch Theophyllin (1.3-Dimethylxanthin) und Theobromin (3.7-Dimethylxanthin). Xanthin und Theobromin sind unter den Versuchsbedingungen sehr wenig löslich. Beim Xanthin läßt sich kein ESR-Signal erkennen unter den Bedingungen der Coffein-Messungen; mit Theobromin wird ein schwaches Spektrum beobachtet, das dem des Coffein völlig gleicht. Wenn es auch denkbar ist, daß der Ersatz einer Methylgruppe in Position 1 durch ein H-Atom nur einen minimalen Einfluß auf ein Spektrum mit sehr breiten Linien ausübt und daß Theobromin also in gleicher Weise reagiert wie Coffein, ist es doch wahrscheinlicher, daß das eingesetzte Theobromin mit Coffein verunreinigt war, welches sich bevorzugt gelöst hat.

Von Theophyllin konnte unter den gleichen Bedingungen wie beim Coffein eine 0.042 molare Lösung hergestellt werden. Da hier wie beim Coffein eine Addition in 1.6-Stellung, die bei unsubstituierten Purinen beobachtet worden ist (138), nicht möglich

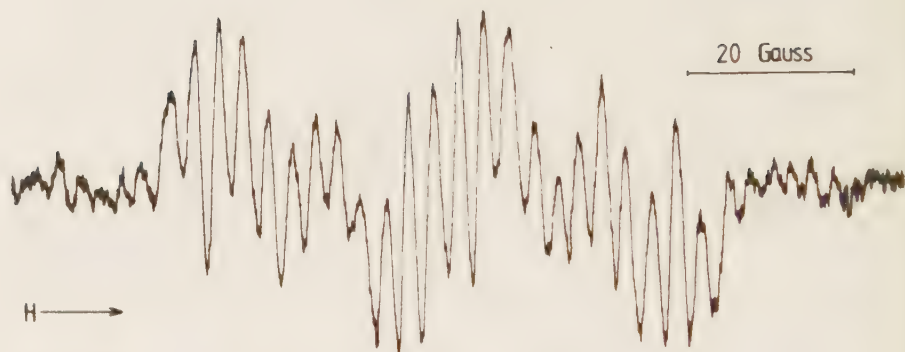


Abb. 56

ESR-Spektrum bei der Photolyse von 42 mM Theophyllin (1.3-Dimethylxanthin) und 0.55 M  $\text{HClO}_4$  in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton bei 24 °C; Aufnahmebedingungen:  $H_m = 1.0$  Gauss,  $G = 1 \cdot 10^5$ , Mikrowellenleistung 3 mWatt; als Lichtquelle wurde eine mit Gleichstrom betriebene Lampe Philips SP 1000 W benutzt.

ist, sollte sich Theophyllin von allen Verbindungen am ehesten wie Coffein verhalten. Bei der Photolyse wird das in Abb. 56 gezeigte Spektrum erhalten. Es ist erheblich schwächer als das des Coffeins, zeigt aber einige Ähnlichkeit mit diesem. So findet man etwa die gleiche Linienbreite und eine kleine Kopplung von 2.9 G. Die Gesamtbreite beträgt vermutlich 103 G, wenn die Außenlinien nicht im Rauschen verborgen sind. Bei der Registrierung des Spektrums wurde bereits die maximale Verstärkung des Spektrometers benutzt, so daß eine weitere Suche nach Linien geringerer Intensität nicht möglich war. Ohne Korrekturen für Kopplungen zweiter Ordnung ergibt sich der g-Faktor zu  $2.00357 \pm 0.00004$ .

Diese Beobachtungen sprechen dafür, daß bei beiden Verbindungen die gleichen Reaktionen ablaufen. Trotzdem ist für die Spektren eine Interpretation der Hyperfeinstruktur nicht gelungen. Das mag teilweise daran liegen, daß innerhalb des Spektrums (Abb. 53) nach den Erfahrungen der durchgeführten Simulationen vermutlich unterschiedliche Linienbreiten auftreten. Außerdem ist bei allen Spektren unsicher, ob die Außenlinien erkannt werden

konnten. Wegen der Größe der Moleküle ist mit den vorhandenen Programmen keine EPR-Berechnung möglich und vermutlich wegen der komplexen Geometrie auch nicht sinnvoll. Die Zuordnung des Spektrums der Abbildung 53 zu der Struktur VII beruht also einmal auf der Analogie zum Imidazolradikal VI (besonders das Auftreten einer großen Dubletttaufspaltung und die ähnlichen g-Faktoren), zum anderen auf den präparativ-photochemischen Untersuchungen (17-24), die eine hohe Ausbeute für eine Substitutionsreaktion in Position 8 des Coffeins über einen radikalischen Mechanismus ergeben haben. Für Xanthin, Theobromin und Theophyllin sind solche Untersuchungen nicht bekannt.

## E.2. Untersuchungen zur Termination des $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals (V)

Die Messungen wurden bei 24 °C in saurer Lösung durchgeführt, wie die zur Addition des Radikals an Imidazol benötigt wird. Die Lösungen hatten folgende Zusammensetzung: 85.5 Vol% Propanol(-2), 9.5 Vol% Aceton und 5 Vol% HCl (37%) in Wasser. Unter diesen Bedingungen ist wegen des schnellen Austausches keine Kopplung des Hydroxylprotons zu erkennen; man erhält das in der Abbildung 57 gezeigte Spektrum von sieben äquidistanten Linien der relativen Intensitäten 1:6:15:20:15:6:1. Alle Messungen wurden mit der Küvette(1) ohne die Temperiereinrichtung durchgeführt.

### E.2.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration

Da das Spektrum nur wenige, zudem weit voneinander entfernte Linien aufweist, sind die Eichmessungen für das Radikal V unproblematisch. Wegen der großen Gesamtbreite des Spektrums von über 100 G wurden nur die drei zentralen Linien (Abb.57) getrennt integriert. Die Einzelergebnisse sind in der Tabelle 277 zusammengestellt. Während aller Messungen blieben die Signalintensitäten konstant; vorher wurden keine Küvettenverschmutzungen beobachtet. Die Linie B mit der kleineren (ptp)-Intensität im Tieffeldteil hat auch eine deutlich geringere Absorptionsintensität als die entsprechende Linie A bei hohem Feld. Für das arithmetische Mittel der normierten Absorptions-

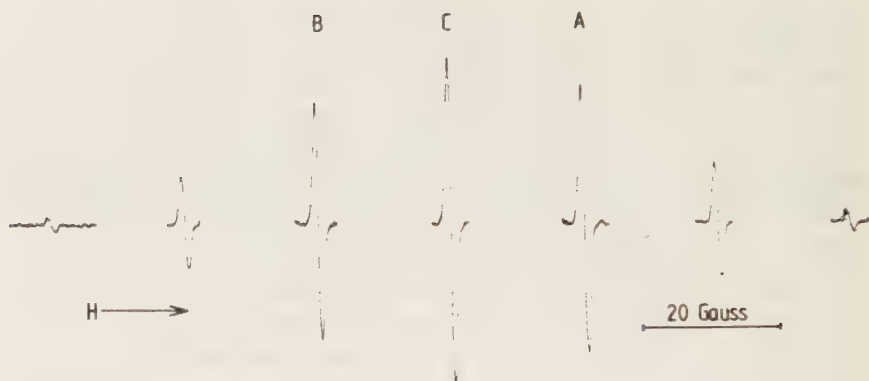


Abb. 57

Spektrum des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals bei einer Modulationsamplitude  $H_m = 1.0$  G zur Definition der für die Konzentrationsbestimmung benutzten Meßlinien A, B und C

intensitäten der beiden Linien im Verhältnis zur Intensität der Zentrallinie C erhält man  $0.5(A_A + A_B) : A_C = 14.7 : 20$  in guter Übereinstimmung mit dem theoretischen Wert  $15 : 20$ .

Wegen der nicht zeitabhängigen Ergebnisse kann man leicht aus der Absorptionsintensität des gesamten Spektrums

$$A_S = \frac{64}{50} (A_A + A_B + A_C)$$

mit Hilfe von Gleichung (56) die stationäre Konzentration von V während der Eichmessungen berechnen zu  $c = 2.86 \cdot 10^{-6}$  M. Für die drei Meßlinien ergeben sich damit die folgenden Eichfaktoren :

| Linie i | $C_i$ [M]                       |
|---------|---------------------------------|
| A       | $(2.54 \pm 0.13) \cdot 10^{-2}$ |
| B       | $(2.94 \pm 0.15) \cdot 10^{-2}$ |
| C       | $(2.13 \pm 0.11) \cdot 10^{-2}$ |

### E.2.2. Zeitaufgelöste kinetische Messungen

Für die Termination des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals bei 24 °C wurde eine Reaktion nach zweiter Ordnung bezogen auf das Radikal beobachtet. Die Abbildung 58 zeigt ein Beispiel für eine der erhaltenen Konzentrations-Zeit-Kurven. Nach neueren Untersuchungen (140) setzt sich die Termination von V aus drei Reaktionen zusammen: neben der lange bekannten Rekombination zum Pinakol laufen zwei Disproportionierungsreaktionen ab. Alle Reaktionen verlaufen jedoch nach der auch in dieser Arbeit beobachteten zweiten Ordnung.

In der Tabelle G18 sind die Anfangskonzentrationen  $c_0$  und Geschwindigkeitskonstanten  $k_t$  aller Einzelmessungen aufgeführt. Als Mittelwert ergibt sich

$$k_t = (5.2 \pm 0.6) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (24 \text{ } ^\circ\text{C})$$

Die Fehlerangabe ergibt sich aus den Streuungen der Werte aus Tabelle G18. Die Änderungen der Anfangskonzentration wurden durch Verringerung der Lichtintensität mit der Irisblende erreicht. Für einen Literaturvergleich stehen zeitaufgelöste ESR-Messungen von P.B.Ayscough, T.H.English und D.A.Tong (83) bei 30 °C zur Verfügung, die allerdings keine Angaben über die Zusammensetzung der Lösung machen und sicherlich keine Säure zusetzen. Sie fanden bei  $c_0 = 0.6 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  eine Konstante  $k_t = (8.5 \pm 2.5) \cdot 10^8$  und bei einer neueren Messung mit anderem optischen Aufbau  $k_t = (5.8 \pm 2.0) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  bei  $c_0 = 5.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$ . Aus pulsradiolytischen Messungen bei Raumtemperatur in wässrigen Lösungen (pH 6) ergab sich (141)  $k_t = (7.0 \pm 1.5) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Diese Werte sollen mit dem Grenzwert  $k_d$  für diffusionskontrollierten Ablauf der Reaktion verglichen werden. Die Viskosität kann aus der ähnlichen Lösungszusammensetzung der in Abb. 1 dokumentierten Messungen abgeschätzt werden zu 1.3 cP, so daß sich mit Gleichung (33) eine Diffusionsgeschwindigkeitskonstante  $k_d = 2.5 \cdot 10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  errechnet. Man wird daher die Termination des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals für eine diffusionskontrollierte Reaktion halten können, auch wenn die Aktivierungsenergie nicht bestimmt worden ist. Ob die Abweichungen um den Faktor fünf zwischen gemessener und berechneter Geschwin-

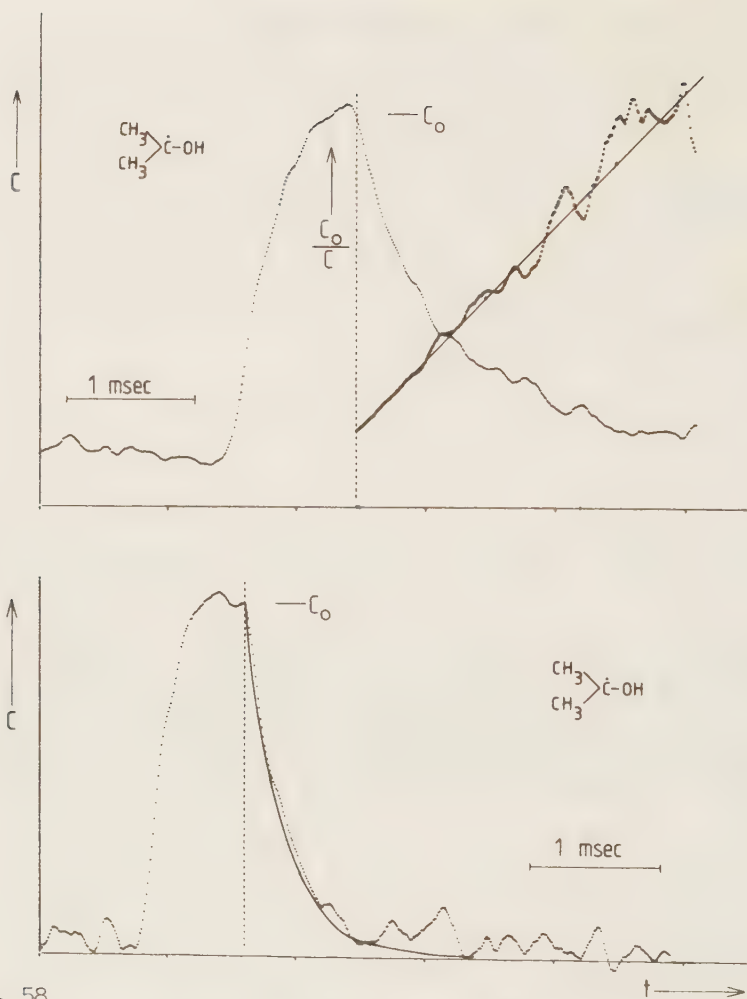


Abb. 58

Konzentrations-Zeit-Kurven für das  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal bei 24 °C; Mittelwerte aus 15000 Messungen;

oben: Propanol(-2) (85.5%), Aceton (9.5%), HCl (5%)

Anfangskonzentration  $c_0 = 1.35 \cdot 10^{-6}$  M

unten: wie oben, aber zusätzlich 0.1 M Imidazol; die durchgezogene Kurve wurde berechnet mit  $c_0 = 8.44 \cdot 10^{-7}$  M,  $k_t = 5.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und  $k_1 = 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ .

digkeitskonstante nur auf unzulässige vereinfachende Annahmen, die in die Gleichung (33) eingehen, zurückzuführen sind, oder ob für den Spinerhaltungsfaktor  $\sigma$  (vgl. B.2.1.) ein Wert  $\sigma < 1$  anzunehmen ist, läßt sich nicht entscheiden.

### E.3. Untersuchungen zur Termination des Imidazolradikals (VI)

Alle Messungen wurden unter den Bedingungen durchgeführt, die bereits beim  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal beschrieben worden sind (E.2.). Die Lösungen enthielten jedoch zusätzlich 0.1 M Imidazol. Unter diesen Bedingungen werden die Spektren von V und VI nebeneinander mit vergleichbarer Intensität beobachtet (Abb.59). Das Konzentrationsverhältnis beider Radikale ist stark von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig. Bei langsamer Strömung wird nur ein sehr schwaches Signal des Imidazolradikals beobachtet.



Abb. 59

ESR-Spektrum des Imidazolylnadikals VI bei der Photolyse von 0.1 M Imidazol und 5 Vol% HCl (37%ig in  $H_2O$ ) in Propanol(-2) mit 9.5 Vol% Aceton; Aufnahmebedingungen:  $H_m = 0.5$  Gauss,  $G = 10^4$ , Mikrowellenleistung 2 mWatt; Pfeile zeigen auf Linien von V

### E.3.1. Die Bestimmung der Radikalkonzentration

Diese Messungen wurden ähnlich ausgeführt wie die Konzentrationsbestimmung beim  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal. Die Linienabstände sind noch genügend groß, um Einzellinien integrieren zu können. Es wurde sorgfältig darauf geachtet, daß die Strömungsgeschwindigkeit während der Eichmessungen konstant blieb, um eine gleichbleibende stationäre Radikalkonzentration zu gewährleisten.

Die Messungen sind in der Tabelle G19 zusammengefaßt. Alle integrierten Linien gehören zur Hochfeldgruppe der großen Dublett-aufspaltung. Die relativen Intensitäten einer solchen Gruppe betragen 1:6:17:30:36:30:17:6:1, die der drei untersuchten Linien also 30:30:17. Experimentell ergibt sich aus den Mittelwerten der normierten Absorptionsintensitäten dieser drei Linien mit befriedigender Übereinstimmung das Verhältnis 30:28:16. Für die Intensität des halben Spektrums (Hochfeldteil)  $A_S^H$  erhält man mit den Meßlinien 2b, 4b und 5b

$$A_S^H = \frac{144}{77} (A_{2b} + A_{4b} + A_{5b})$$

Da keine Linien aus dem Tieffeldteil des Spektrums vermessen wurden, muß der beträchtliche Intensitätsunterschied zwischen beiden Teilen abgeschätzt werden. Dazu wurden einige Linien (ptp) benutzt, die unter den Bedingungen der Eichmessungen aufgenommen worden sind. Es ergibt sich ein mittlerer Wert  $A_S^H = 1.69 A_S^L$ , mit dem die normierte Absorptionsintensität des Spektrums  $A_S = 21.9 G^2$  berechnet wurde. Daraus folgt mit Gleichung (56) für die stationäre Konzentration von VI  $\bar{c} = 4.26 \cdot 10^{-6} M$ . Das hier angewandte Verfahren ist nicht sehr zuverlässig, da nur die (ptp)-Intensitäten der Linien zur Verfügung standen. Allerdings sind Linienbreiten und -formen im Hoch- und Tieffeldteil sehr ähnlich. Da außerdem das Intensitätsverhältnis zwischen beiden Teilen des Spektrums ohnehin nicht sehr konstant und offenbar auch von der Strömungsgeschwindigkeit abhängig ist, sind auch von zusätzlichen Eichmessungen an Tieffeldlinien keine wesentlich zuverlässigeren Ergebnisse zu erwarten. Für die Eichfaktoren  $C_i$  jener Linien, die bei den kinetischen Messungen benutzt werden, ergeben sich die folgenden Werte:

| Linie | $C_i \cdot 10^2$ [M] |
|-------|----------------------|
| 2b    | $6.7 \pm 1.3$        |
| 4b    | $7.1 \pm 1.4$        |
| 5b    | $15.8 \pm 3.2$       |
| 3b    | $5.5 \pm 1.1$        |
| 3a    | $9.8 \pm 2.0$        |

Die (ppp)-Intensitäten der Linien 3a und 3b sind aus Spektren entnommen relativ zu den gemessenen Linien 2b, 4b und 5b, da die größten Linien 3a und 3b wegen der benachbarten Signale von V nicht zur Integration geeignet sind. Wegen der in die Berechnung der Eichfaktoren eingehenden nicht sehr konstanter Intensitätsverhältnisse verschiedener Linien werden für  $C_i$  relativ große Fehlerbreiten angegeben.

### E.3.2. Zeitaufgelöste kinetische Messungen

Bei der Meßtemperatur von  $24^\circ\text{C}$  wurde für die Termination des Imidazolradikals eine Reaktion nach zweiter Ordnung beobachtet, wie es die Abbildung 60 an einem Beispiel zeigt. Die Einzelergebnisse sind in der Tabelle G20 zusammengestellt. Die unterschiedlichen Anfangskonzentrationen wurden durch Veränderung der Photolyseintensität mit der Irisblende eingestellt. Die ermittelten Geschwindigkeitskonstanten zeigen große Streuungen, die zum Teil auf die Konzentrationsbestimmung zurückgeführt werden können. Auch die Strömungsgeschwindigkeit hat offenbar wie schon bei den stationären Signalen auch auf die zeitaufgelösten Kurven einen Einfluß, der nicht erklärt werden kann. Selbst bei den größten vorkommenden Strömungsgeschwindigkeiten ist die Lebensdauer des Radikals immer noch klein gegenüber der Aufenthaltsdauer im Leuchtfleck. Die Messungen ergeben für die Terminationskonstante des Imidazolylradikals den Mittelwert

$$k_2 = (7.6 \pm 2.5) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (24^\circ\text{C})$$

Da die Einzelmessungen an Hoch- und Tieffeldlinien durchgeführt wurden, sollten die Fehler der Konzentrationsbestimmung, soweit sie eine Folge der starken Intensitätsunterschiede der

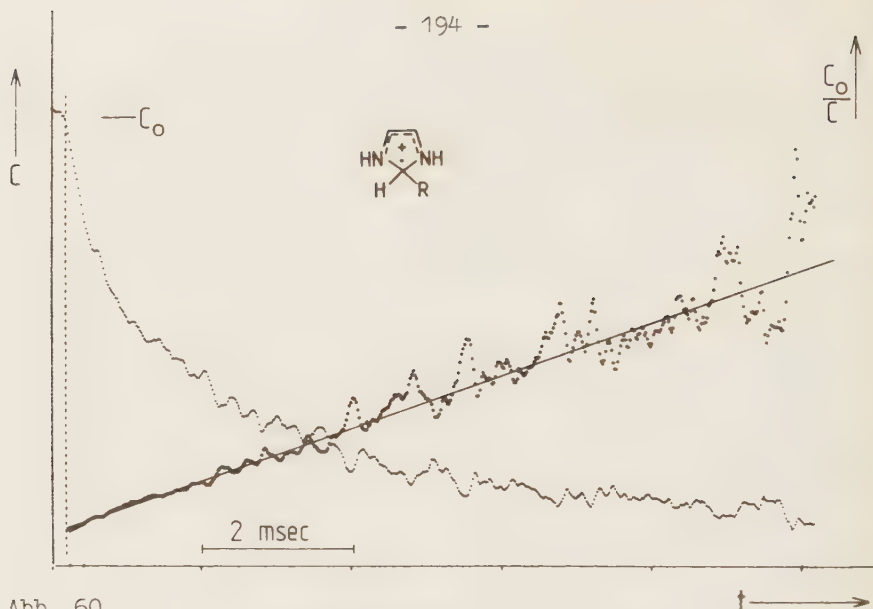


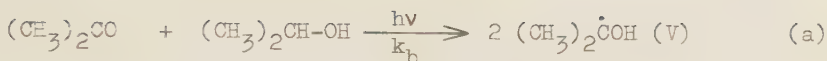
Abb. 60

Konzentrations-Zeit-Kurve für das Imidazolylradikal VI bei 24 °C in einer Lösung von 0.1 M Imidazol und 5 Vol% 37%iger HCl in Propanol(-2) unter Zusatz von 9.5 Vol% Aceton; Mittelwert aus 15000 Messungen; Anfangskonzentration  $c_0 = 5.42 \cdot 10^{-6}$  M.

beiden Dublettgruppen sind, in dem angegebenen Fehlerbereich von  $k_2$  bereits weitgehend enthalten sein. Die ermittelte Geschwindigkeitskonstante ist damit um etwa zwei Zehnerpotenzen niedriger als die für das  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal im gleichen Lösungsmittel.

#### E.4. Die Additionsreaktion des $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals an Imidazol

Da unter den vorliegenden Bedingungen die Radikale V und VI in vergleichbaren Konzentrationen nebeneinander vorliegen, bieten sich einige Möglichkeiten an, die Geschwindigkeitskonstante  $k_{add}$  der Addition von V an das Imidazoliumkation zu bestimmen. Dabei soll davon ausgegangen werden, daß das chemische System durch die folgenden Reaktionen vollständig beschrieben wird:



#### E.4.1. Stationäre Messungen

Eine Möglichkeit der Bestimmung von  $k_{\text{add}}$  ergibt sich aus dem Vergleich der stationären Konzentration des Hydroxyisopropylradikals V ohne  $[\text{V}_0]$  und mit  $[\text{VI}]$  Imidazol in der Lösung. Setzt man voraus, daß die photochemische Produktion L von V über die Reaktionsgleichung (a) durch den Imidazolzusatz der Konzentration  $[\text{Imi}]$  nicht verändert wird und daß die Kreuzreaktion (e) von V mit VI vernachlässigt werden kann (dies kann zwar für die Dunkelperiode gezeigt werden, ist aber bei stationärer Bestrahlung eine willkürliche Annahme), dann ergibt sich folgende Bedingung für den stationären Zustand:

$$\frac{d[\text{V}]}{dt} = L - 2k_t [\overline{\text{V}}]^2 - k_{\text{add}} [\text{Imi}] \overline{[\text{V}]} = 0 \quad (89)$$

und für den Fall ohne Imidazol,  $[\text{Imi}] = 0$ ,

$$L - 2k_t [\overline{\text{V}}_0]^2 = 0 \quad (90)$$

Es folgt

$$\frac{[\overline{\text{V}}_0]^2 - [\overline{\text{V}}]^2}{[\overline{\text{V}}]} = \frac{k_{\text{add}}}{2k_t} [\text{Imi}] \quad (91)$$

oder

$$\frac{[\overline{\text{V}}_0]^2 - [\overline{\text{V}}]^2}{[\overline{\text{V}}] [\overline{\text{V}}_0]} = \frac{k_{\text{add}}}{2k_t [\overline{\text{V}}_0]} [\text{Imi}] \quad (92)$$

In der Form der Gleichung (92) erkennt man, daß die Bestimmung von  $k_{\text{add}}$  ohne die Kenntnis der absoluten Konzentration möglich ist, die ja für die Bestimmung von  $k_t [\overline{V}_O]$  dann nicht nötig ist, wenn die Anfangskonzentration zu Beginn der Dunkelperiode gleich der stationären Konzentration bei kontinuierlicher Photolyse ist. Führt man noch den Quotienten der beiden stationären Konzentrationen ein  $Q = \overline{V}_O / \overline{V}$ , dann erhält man schließlich

$$\frac{Q^2 - 1}{Q} = \frac{k_{\text{add}}}{2 k_t \overline{V}_O} [\text{Imi}] \quad (93)$$

Für das Konzentrationsverhältnis  $Q$  ohne und mit Imidazol ergeben sich aus stationären und kinetischen Messungen Werte von 2.9 bis 3.6 bei einigermaßen gleichen Strömungsgeschwindigkeiten. Mit einem Wert  $Q = 3.3$  und  $2 k_t \overline{V}_O \approx 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  folgt für das Produkt  $k_{\text{add}} [\text{Imi}] \approx 9 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  und mit  $[\text{Imi}] = 0.1 \text{ M}$  für  $k_{\text{add}} \approx 9 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert kann zunächst nicht mehr als eine Abschätzung sein, da nur bei einer konstanten Imidazolkonzentration gemessen wurde. Diese wurde so gewählt, daß die Radikale V und VI in vergleichbarer Konzentration nebeneinander vorliegen und daß das Imidazol während der Verweilszeit der strömenden Lösung im Leuchtfleck (2 bis 4 Sekunden) nicht erschöpft wird. Für die mittlere Lebensdauer des Imidazols erhält man infolge des Verbrauchs durch die Additionsreaktion (c)

$$\tau = (k_{\text{add}} \overline{V})^{-1}$$

und mit den Werten aus Abb. 58 eine Lebensdauer von 40 sec. Der Verbrauch von Imidazol bleibt also gering. Weiter ist zu bedenken, ob die ESR-Signale von V in Gegenwart von Imidazol wegen der starken Polarisierung die Radikalkonzentration noch mit ausreichender Genauigkeit wiedergeben. So mußte für das Konzentrationsverhältnis  $Q$  zwischen Hoch- und Tieffeldlinien gemittelt werden, da  $Q$  für beide Bereiche etwas unterschiedlich ist.

Eine weitere Möglichkeit der Bestimmung von  $k_{\text{add}}$  ergibt sich aus der Betrachtung der stationären Konzentrationen der Radikale V und VI. Unter der Annahme, daß VI ausschließlich durch die Addition von V an Imidazol nach Gleichung (c) gebildet

wird und nur über den Reaktionsweg (d), also nach zweiter Ordnung abreagiert, erhält man folgende Stationaritätsbedingung für das Imidazolradikal

$$\frac{d[\text{VI}]}{dt} = k_{\text{add}}[\text{Imi}][\overline{\text{V}}] - 2k_2[\overline{\text{VI}}]^2 = 0 \quad (94)$$

Daraus ergibt sich die Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktion

$$k_{\text{add}} = \frac{2k_2[\overline{\text{VI}}]^2}{[\overline{\text{V}}][\text{Imi}]} \quad (95)$$

Bei der numerischen Auswertung erhält man mit  $k_2 \approx 7 \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ,  $[\overline{\text{VI}}] \approx 4.5 \cdot 10^{-6} \text{ M}$  und einer Konzentration von V in Gegenwart von 0.1 M Imidazol  $[\overline{\text{V}}] \approx 8 \cdot 10^{-7} \text{ M}$  für die Geschwindigkeitskonstante  $k_{\text{add}} \approx 3.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Dieser Wert ist um den Faktor drei kleiner als der nach Gleichung (93) aus den stationären Konzentrationen von V bestimmte. Das erscheint unter Berücksichtigung der beiden Methoden, die ja indirekt sind und die Reaktion nicht unmittelbar verfolgen, und der Unsicherheit der in die Auswertung eingehenden Werte für Konzentrationen und Geschwindigkeitskonstanten ein recht brauchbares Ergebnis.

#### E.4.2. Direkte Beobachtung durch zeitaufgelöste Messungen

Unter Vernachlässigung der Kreuzreaktion (e) erhält man für die Dunkelreaktion des Hydroxyisopropylradikals in Gegenwart von Imidazol eine Überlagerung von Reaktionen erster und zweiter Ordnung:

$$\frac{d[\text{V}]}{dt} = -2k_t[\text{V}]^2 - k_{\text{add}}[\text{Imi}][\text{V}] \quad (96)$$

Durch Integration ergibt sich als Lösung für den Quotienten von Anfangskonzentration  $[\text{V}]_{t=0}$  und Konzentration zur Zeit t,  $[\text{V}]$ ,

$$\frac{[\text{V}]_0}{[\text{V}]} = e^{k_1 t} + \frac{2k_t[\text{V}]_0}{k_1} (e^{k_1 t} - 1) \quad (97)$$

Dabei ist  $k_1 = k_{\text{add}}[\text{Imi}]$  die formale Geschwindigkeitskonstante erster Ordnung, die wegen des Imidazolüberschusses eingeführt

werden kann. Es wurde nun versucht, den Parameter  $k_1$  unter Verwendung der bereits bekannten Größen  $k_t$  und  $[V]_0$  an einige der direkt gemessenen Konzentrations-Zeit-Kurven anzupassen. Ein Beispiel für eine solche Messung und die mit den Parametern berechnete Kurve gibt die Abbildung 58.

Bei der Anpassung des Parameters zeigt sich, daß unter den vorliegenden Versuchsbedingungen die Termination nach zweiter Ordnung für das Radikal V fast keine Rolle spielt- eine Folge der hohen Imidazolkonzentration. Sie wurde dennoch bei den Simulationen berücksichtigt. Die Abweichungen vom Kurvenverlauf für eine Reaktion nach erster Ordnung sind jedoch so gering, daß sie im Maßstab der Abb. 58 nicht darzustellen sind. Für die Simulationen wurden folgende Werte benutzt:  $k_t = 5.2 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ , für  $[V]_0$  der Wert der jeweiligen Messung und  $k_1 \approx 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$ .

Da die Reaktion (b) bei diesen Werten keinen großen Beitrag liefert, sind die Werte von  $k_t$  und  $[V]_0$  nicht kritisch; im Grunde ist nur eine Reaktion nach erster Ordnung auszuwerten. Dies wird jedoch erschwert durch das relativ schlechte Signal-Rausch-Verhältnis, die häufig mangelhaften Nulllinien und schließlich die Zeitkonstante des Spektrometers. Der Wert  $k_1 = 3 \cdot 10^3 \text{ sec}^{-1}$  gibt jedoch mit Sicherheit die richtige Größenordnung wieder. Ihm entspricht eine Halbwertszeit von 230  $\mu\text{sec}$ , die ziemlich genau mit der Anstiegszeit des Spektrometers identisch ist. Tatsächlich beobachtet man, daß das Spektrometer das Meßsignal etwa bei der halben Amplitude wieder "einholt".

Zu beachten ist, daß natürlich auch bei der direkten Verfolgung der Reaktion vorausgesetzt worden ist, daß das ESR-Signal eine zur Radikalkonzentration proportionale Größe darstellt, daß also bei den Messungen keine Depolarisation gemessen wurde. Mit der Geschwindigkeitskonstante für die Addition von V an Imidazol  $k_{\text{add}} = 3 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  wären die Messungen dann erklärt durch eine Reaktion, die etwa fünf Zehnerpotenzen langsamer ist als eine diffusionskontrollierte Reaktion. Aus den beobachteten Halbwertszeiten läßt sich abschätzen, daß  $k_{\text{add}}$  in keinem Fall größer als  $5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  sein kann. Zu kleineren Werten wären dann größere Abweichungen denkbar, wenn die Kreuzreaktion (e) oder andere unbekannte Reaktionen einen zusätzlichen Weg für

die Abreaktion von V anbieten. Dafür gibt es jedoch keinerlei Hinweise.

## E.5. Diskussion der Messungen am Imidazolsystem

### E.5.1. Die Bildung des Imidazolradikals

Nach der Analyse (E.4.1.) der ESR-Spektren von VI (a,b) wird Imidazol unter den Versuchsbedingungen von Hydroxyalkylradikalen nicht reduziert, sondern es findet eine Anlagerung der Radikale an den protonierten Imidazolring statt. Diese Reaktion tritt bevorzugt -wenn nicht ausschließlich- in der Ringposition 2 ein. Für die Addition des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals V konnte die Reaktionsgeschwindigkeitskonstante bei 24 °C durch direkte Beobachtung der zeitabhängigen Konzentration von V und durch Messungen der stationären Konzentrationen von V und VI bestimmt werden zu  $k_{\text{add}} = (3 \pm 2) 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Die relativ großen Fehlergrenzen sind eine Folge der in den Spektren von V und VI auftretenden Polarisierungseffekte und der Tatsache, daß die Additionsreaktion unter den gewählten Versuchsbedingungen so schnell ist, daß die Grenze der Zeitauflösung des Spektrometers erreicht wird.

Der Wert von  $k_{\text{add}}$  liegt im unteren Bereich einer Reihe von Geschwindigkeitskonstanten, die von J.Hellebrand und P.Wünsche (142) für die Addition von  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$ -Radikalen an verschiedene ungesättigte Verbindungen aus Beobachtungen der stationären Konzentration von  $\cdot\text{CH}_2\text{OH}$  ermittelt wurden, z.B.  $4.6 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  für die Anlagerung an Fumarsäure und  $4.8 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  an Vinylacetat jeweils bei -48 °C. Bei den kleinen Additionsgeschwindigkeitskonstanten ( $k_{\text{add}} < 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ ) konnten die Autoren mit ihrem Spektrometer die bei der Addition gebildeten Radikale nicht nachweisen. Daß dies hier im Falle des Imidazolylradikals möglich ist, liegt neben eventuellen apparativen Unterschieden daran, daß die Termination von VI relativ langsam ist, so daß sich trotz kleiner Bildungsgeschwindigkeit eine ausreichend große stationäre Konzentration von VI einstellt. Bei den in der Technik des Spin-Trapping ausgenutzten Additionsreaktionen (häufig an Nitrosoverbindungen) sind dagegen Geschwindigkeitskonstanten von  $10^6$  bis  $5 \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  beobachtet worden (143).

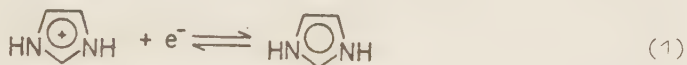
Das Imidazoliumkation ist also kein sehr effektiver Radikalfänger und als Spin-Trap zudem schon wegen der kleinen Lebensdauer der gebildeten Radikale nicht geeignet.

Die Geschwindigkeit der Reaktion von  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikalen mit Pyridin wurde nicht systematisch untersucht. Man kann jedoch leicht zeigen, daß sie größer ist als die der Anlagerung an das Imidazoliumkation. Eine direkte Beobachtung ist nicht möglich, da unter den Versuchsbedingungen (ca. 1 M Pyridin) Radikal V im ESR-Spektrum nicht zu erkennen ist. Es läßt sich jedoch eine untere Grenze für die Reduktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_{\text{red}}$  durch eine analoge Anwendung der stationären Methoden aus E.4.1. abschätzen. Mit Gleichung (93) und einem Quotienten der stationären Konzentration von V ohne und mit Pyridin in der Lösung  $Q > 100$  ergibt sich  $k_{\text{red}} > 3 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  und aus Gleichung (95) mit der Annahme, daß die stationäre Konzentration des 1-H-Pyridinylradikals mindestens drei Zehnerpotenzen größer ist als die von V  $k_{\text{red}} > 5 \cdot 10^5 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ . Selbstverständlich handelt es sich hierbei nur um eine Abschätzung der Größenordnung (die stationären Methoden lassen sich nur näherungsweise anwenden, da das 1-H-Pyridinylradikal auch direkt aus angeregtem Pyridin entsteht). Die tatsächliche Geschwindigkeit der Reduktion von Pyridin ist mit Sicherheit noch größer, da auch bei geringeren Pyridinkonzentrationen keine für ein ESR-Signal ausreichende Konzentration von V erreicht wird. Dazu wurden jedoch keine Untersuchungen durchgeführt. Hier ist daher nur festzuhalten, daß die relativ geringe Geschwindigkeit der Reaktion von V mit Imidazol einen weiteren Hinweis dafür liefert, daß keine Reduktion des Heterozyklus stattfindet.

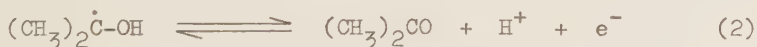
Ob die Addition der Hydroxyalkylradikale an Imidazoliumkationen im Grundzustand oder an angeregtes Imidazol erfolgt, kann nicht endgültig entschieden werden. Das UV/VIS-Spektrum des Imidazols in Wasser zeigt ein Maximum ( $\epsilon \approx 4700 \text{ M}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ) bei 206 nm und damit in einem Bereich, in dem die Photolyselampe eine sehr geringe Ausbeute hat. Die Absorptionskurve geht jedoch nur sehr langsam auf null zurück, was sich bereits an einer deutlichen Gelbfärbung des Imidazols und seiner Lösungen zeigt. Vielleicht sind hierfür auch Verunreinigungen des eingesetzten Imidazols

verantwortlich. Jedenfalls absorbieren die Imidazollösungen auch bei 275 nm noch so stark, daß bei der Photolyse mit Licht, das zuvor eine Lösung von ca. 0.2 M Imidazol im Wasserfilter passiert hat, nicht nur kein Imidazolylnradikal, sondern auch kein  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal mehr beobachtet wird. Wenn dieses Experiment daher auch keine endgültige Aussage erlaubt, scheint es doch sehr unwahrscheinlich, daß bei der Anlagerung angeregtes Imidazol nötig ist. Wie aus Abb. 58 hervorgeht findet die Addition auch in der Dunkelperiode statt, in der elektronisch angeregte Imidazoliumkationen nur dann vorhanden sein können, wenn diese eine ganz ungewöhnlich große Lebensdauer hätten. Für die verwandte Addition an Coffein wird zudem berichtet (23), daß keine Anregung des Coffeins nötig ist.

Die Beobachtung, daß  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikale Imidazol nicht reduzieren können, wird auch dadurch gestützt, daß Imidazol im Gegensatz zu Pyridin und den Diazinen gegen starke Reduktionsmittel wie  $\text{Zn}/\text{H}^+$  oder  $\text{Na}/\text{NH}_3(\text{fl.})$  resistent ist (144). Da das Imidazoliumkation bereits protoniert ist, erscheint es plausibel, die Reduktion als einen Elektronenaustausch zu formulieren und nicht als eine H-Atom-Übertragung. Bei angenommener Abwesenheit von kinetischen Hemmungen müßten bereits thermodynamische Überlegungen erklären können, weshalb Imidazol nicht reduziert wird. Dazu ist das Standardpotential des Redoxsystems 1



mit dem Standard-Redoxpotential des zweiten Systems (2) zu vergleichen :



Nach Messungen von Lilie, Beck und Henglein (145) beträgt das polarographische Halbstufenpotential für die Oxidation des  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$  -Radikals bei pH= 7 -1.30 Volt gegen die gesättigte Kalomelelektrode. Falls unter den Meßbedingungen dieser Autoren der Elektrodenprozess reversibel verläuft, kann für den Redox-

prozess der Gleichung (2) ein Standard-Redoxpotential von  $E_o = -0.646$  Volt gegen die Normalwasserstoffelektrode abgeschätzt werden. Demnach dürfte das Standard-Redoxpotential des Systems (1) negativer als  $-0.646$  Volt sein. Der Wert selbst ist nicht zu ermitteln; es kann jedoch durch HMO-Rechnungen gezeigt werden, daß das Imidazoliumkation schwerer zu reduzieren ist als eine Reihe anderer protonierter heterozyklischer Verbindungen (Tabelle 19). Ein Vergleich der HMO-Eigenwerte  $x_{LUMO}$  des tiefsten unbesetzten Molekülorbitals dieser Verbindungen zeigt, daß der Wert  $x_{LUMO}$  des Imidazoliumkations um etwa  $0.5 \beta$  (Resonanzintegral  $\beta \approx -2.7$  eV (146)) höher liegt als im Pyridiniumkation. Die Differenz zu den Dikationen der Diazine ist noch größer. Es läßt sich demnach thermodynamisch erklären, daß keine Reduktion des Imidazols beobachtet wird. Darüberhinaus sind selbstverständlich auch kinetische Gründe möglich, die eine Anlagerung der Hydroxyalkylradikale an den Imidazolring begünstigen.

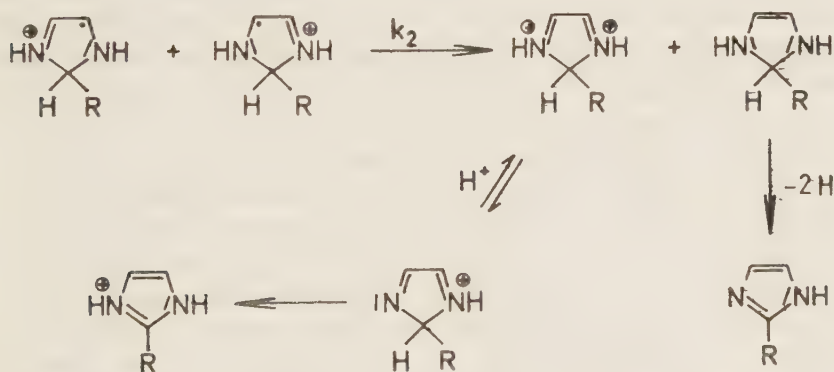
| Molekül     |  |  |  |  |  |
|-------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------|
| $h_N = 1.0$ | -1.170                                                                            | -0.705                                                                            | -0.445                                                                            | -0.618                                                                            | -0.414                                                                            |
| $h_N = 2.0$ | -0.861                                                                            | -0.400                                                                            | 0.000                                                                             | -0.414                                                                            | 0.000                                                                             |

Tabelle 19

Vergleich der HMO-Eigenwerte  $x_{LUMO}$  des tiefsten unbesetzten MO's der protonierten Formen des Imidazols, Pyridins und der Diazine für die Coulomb-Integral-Parameter der Stickstoffzentren  $h_N = 1.0$  und  $h_N = 2.0$

### E.5.2. Die Abreaktion des Imidazolradikals

Aus den bereits in E.3. genannten Gründen konnte die Terminationskonstante von VI nur mit einem relativ großen Fehler bestimmt werden zu  $k_2 = (7.6 \pm 2.5) 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  bei  $24^\circ \text{C}$ . Bei allen Messungen wurde eine Konzentrations-Zeit-Abhängigkeit beobachtet, die gut die Bedingungen für eine Reaktion nach zweiter Ordnung bezogen auf das Radikal erfüllt. Über die Art dieser Reaktion kann nichts ausgesagt werden, da keine Produktanalysen vorgenommen wurden und meines Wissens Radikal VI in der Literatur nicht bekannt ist. Den einzigen Hinweis liefert die ähnliche Reaktion des Coffeins (vgl. E.7.3.) jedenfalls bei der Bildung des Radikals. Sollte sich Imidazol auch bei der Abreaktion wie Coffein verhalten, wäre die beobachtete Terminationsreaktion eine Disproportionierung, und die photochemische Substitution in Position 2 des Imidazols wäre möglich. In Analogie zum Coffeinylnradikal (Abb.68) wird die Abreaktion des Imidazolylradikals dann durch folgenden Reaktionsweg beschrieben:



Im Gegensatz zu den Messungen am Coffein wurde beim Imidazol keine Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration von der Säuremenge beobachtet- bei Säurekonzentrationen von etwa 0.2 bis 1.0 M und 0.1 bis 0.5 M Imidazol. Ohne Säurezusatz wird aber kein ESR-Spektrum von VI gesehen, so daß der Bereich des beginnenden Auftretens von erkennbaren Mengen des Radikals VI bei kleineren, bisher nicht untersuchten Säurekonzentrationen liegen wird. Dies aber bedeutet, daß der pK-Wert von VI größer

sein muß als der des Coffeinylnradikals, d.h. nach den Abschätzungen aus E.7.1. größer als 4.8. Da die stationäre Konzentration von VI bei höheren Säurekonzentrationen nicht ansteigt, wird angenommen, daß bei der beobachteten Terminationsreaktion im Gegensatz zum Coffeinylnradikal zwei protonierte Radikale VI miteinander reagieren und eventuell im Gleichgewicht vorhandene Dissoziationsprodukte von VI keinen erkennbaren, weil säureabhängigen Beitrag zur Abreaktion liefern. Zeitaufgelöste Untersuchungen der Termination des Imidazolylnradikals in Abhängigkeit vom pH-Wert wurden nicht vorgenommen.

## E.6. Experimente zur Kinetik des Coffeinylnradikals

### E.6.1. Die Konzentrationsbestimmung

Wegen der geringen Intensität der Außenlinien und der ungeklärten Hyperfeinstruktur des Spektrums kann die normierte Absorptionsintensität  $A$  nur durch die Integration des gesamten Spektrums bestimmt werden. Trotz des dazu nötigen großen Feldbereiches ergaben sich bei den Integrationsmessungen optisch sehr gute Ergebnisse. Als ein Beispiel dafür ist in der Abb. 61 eine Messung bei einer  $\text{HClO}_4$ -Konzentration von 1.10 M aufgeführt. Alle ermittelten Eichfaktoren  $\overline{C}_1$  sind auf die dort durch einen Pfeil gekennzeichnete Meßlinie bezogen. Es wurden Eichmessungen durchgeführt für die verschiedenen Perchlorsäurekonzentrationen bei 21 bis 23 °C und außerdem für eine konstante Säurekonzentration von 0.66 M bei 0 °C und -14 °C. Die Ergebnisse sind in den Tabellen G21 und G22 zusammengefaßt. Ein Vergleich der ermittelten  $\overline{C}_1$ -Werte zeigt, daß diese mit sinkender Temperatur zunehmen. Dem entspricht die Beobachtung, daß die Linienbreiten entsprechend größer werden. Eine Abhängigkeit von der Säurekonzentration ergibt sich für die kleinste benutzte Menge Perchlorsäure von 0.11 M im Vergleich zu den höheren Säurekonzentrationen. Auch dies wird qualitativ durch die Linienbreiten der Spektren bestätigt. Für höhere Säurekonzentrationen sind die Eichfaktoren innerhalb der Fehlergrenzen praktisch identisch. Die zur Auswertung von kinetischen Messungen benutzten Werte  $\overline{C}_1$  [M] sind im folgenden zusammengefaßt; ihre Fehler liegen

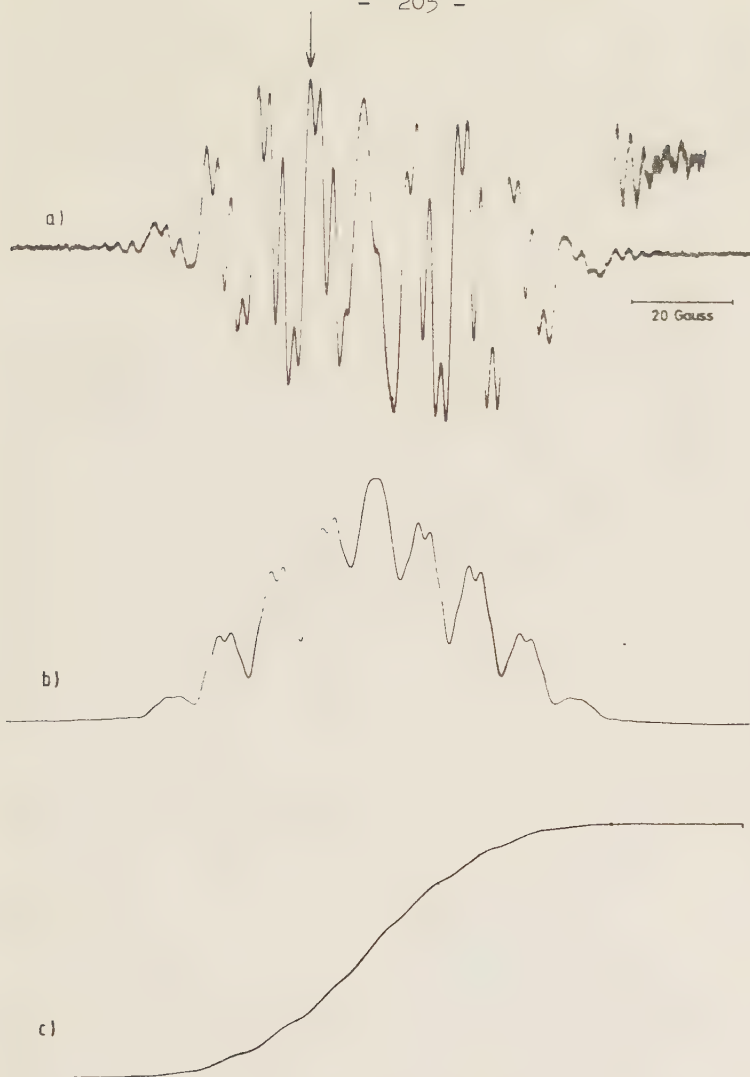


Abb. 61

Konzentrationsbestimmung für das Coffeinylnradikal bei 1.1 M  $\text{HClO}_4$  und 31 mM Coffein in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton

a) Spektrum aufgenommen mit  $H_m = 1$  Gauss,  $G = 1 \cdot 10^4$ , Mikrowellenleistung 5 mWatt

b) 1.Integration,  $s_1 = 2^{-3}$       c) 2.Integration,  $s_2 = 2^{-9}$

unter 10%:

| $\frac{3}{1} \text{HClO}_4^{1M}$<br>°C | 0.11 | 0.22 | 0.44 | 0.66 | 1.10 |
|----------------------------------------|------|------|------|------|------|
| 22                                     | 7.1  | 5.4  | 5.6  | 5.0  | 5.1  |
| 0                                      |      |      |      | 5.8  |      |
| -14                                    |      |      |      | 7.7  |      |

#### E.6.2. Zeitaufgelöste kinetische Untersuchungen am Coffein

Bei den Messungen zur Abreaktion des Coffeinylnradikals mußte der rotierende Sektor durch den Photoverschluß ersetzt werden, da in Gegenwart von Säure die Reaktion zu langsam ist, um bei der geringsten Frequenz des Sektors beobachtet werden zu können. Alle Messungen wurden an der in Abb. 61 mit einem Pfeil gekennzeichneten Linie ausgeführt. Voruntersuchungen zeigten, daß an anderen Linien die gleichen Ergebnisse erzielt werden. Bei der Bestimmung der Nulllinie mußte ein anderer Weg als bei den übrigen Radikalen beschritten werden. Da innerhalb des Spektrums keine signalfreien Bereiche vorhanden sind, wurde die Nulllinie zunächst außerhalb des Spektrums bestimmt. Das Magnetfeld ist dort jedoch um mehr als 60 G von dem der Meßlinie verschieden, und die Drift der Nulllinie über diesen relativ großen Feldbereich führte zu sehr schlechten Resultaten mit zum Teil negativen Konzentrationen. Daher wurde die Basislinie an der gleichen Stelle gemessen wie das Signal, jedoch ohne die Lösung zu belichten, also ohne Radikale zu erzeugen. Bei dieser Methode können zwar Störsignale als Folge der Lichtblitze und der damit verbundenen Temperaturänderungen nicht kompensiert werden. Solche Effekte wurden jedoch nie beobachtet, und die guten Signal-Zeit-Kurven zeigen, daß das Verfahren eine brauchbare Methode zur Bestimmung der Nulllinie darstellt.

Wegen der relativ langsamen Terminationsgeschwindigkeit war es nötig, die Strömungsgeschwindigkeit der bestrahlten Lösung klein zu halten oder die Lösung vor dem Photolyseblitz ganz abzustoppen. In der Abbildung 62 sind einige Konzentrations-Zeit-Kurven dargestellt, die bei langsam fließender Lösung (a), bzw. bei stehender Lösung (b,c) erhalten wurden. Eine genaue

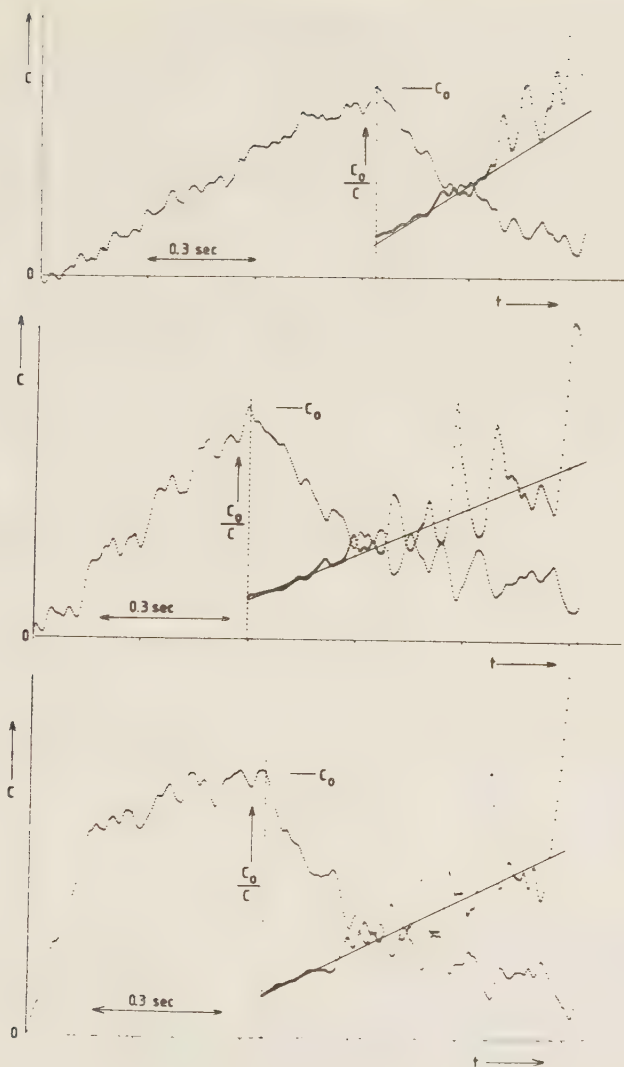


Abb. 62

Konzentrations-Zeit-Kurven für das Coffeinylnradikal in einer Lösung von 31 mM Coffein in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton und 0.44 M Perchlorsäure

- a) langsam strömende Lösung; 16 Messungen;  $c_0 = 1.43 \cdot 10^{-4}$  M
- b) ruhende Lösung, 1. Blitz; 16 Messungen;  $c_0 = 1.38 \cdot 10^{-4}$  M
- c) ruhende Lösung, 2. Blitz; 16 Messungen;  $c_0 = 1.60 \cdot 10^{-4}$  M

Auswertung ergibt, daß die Abreaktionsgeschwindigkeit für die drei Kurven innerhalb der Fehlergrenzen gleich ist, daß durch das Strömen also keine zu große Reaktionsgeschwindigkeit vorgetäuscht wird. Dagegen erkennt man deutliche Unterschiede im Anstieg des Signals. Er ist bei einer strömenden Lösung sehr langsam (a), bei dem jeweils ersten Photolyseblitz auf eine stehende Lösung (b) etwas schneller und beim zweiten Blitz (c) nochmals erheblich schneller. Da die Ursache nicht in der Abreaktion liegen kann, muß die Bildungsgeschwindigkeit unter den drei Versuchsbedingungen verschieden sein. Die einfachste Erklärung dafür gibt die Annahme, daß in der Lösung geringe Mengen einer Substanz vorhanden sind, die die Bildung des beobachteten Radikals verhindern. Während dieser Inhibitor verbraucht wird, steigt die Bildungsgeschwindigkeit an. Unter den Bedingungen einer strömenden Lösung wird immer wieder neuer Inhibitor zugeführt, die Radikalbildung ist hier besonders langsam. Die Art des Inhibitors wurde nicht weiter untersucht. Vielleicht handelt es sich um Sauerstoff, der alle Reaktionsschritte bis zur Addition des Hydroxyisopropylradikals an das Coffein stören dürfte. Weiter ist bekannt (147), daß Purine in Gegenwart von Sauerstoff zu Peroxiden photooxidiert werden können. Wegen der geschilderten Beobachtungen wurden bei den weiteren kinetischen Untersuchungen jeweils "vorphotolysierte" Lösungen eingesetzt, indem die ersten beiden Blitze auf eine frische Lösung nicht berücksichtigt wurden.

#### E.6.2.1. Die Terminationsgeschwindigkeit

Die Abreaktionsgeschwindigkeit des Coffeinylnradikals wurde in Abhängigkeit von der Temperatur und von der Perchlorsäurekonzentration untersucht. Messungen bei langsam strömender und bei ruhender Lösung führen zu den gleichen Ergebnissen. In allen Fällen wurde eine Reaktion nach zweiter Ordnung in Bezug auf das Radikal gefunden. Diese Reaktionsordnung ist auch in Lösungen ohne Säurezusatz noch zu beobachten. Dort ist allerdings das Signal-Rausch-Verhältnis so gering, daß eine Konzentrationsbestimmung nicht mehr möglich ist.

Aus den experimentellen Kurven wird die zu beobachtende Geschwindigkeitskonstante zweiter Ordnung  $k_0$  bestimmt, die

definiert ist durch die Differentialgleichung

$$-\frac{dc}{dt} = 2k_0 c^2 \quad (98)$$

#### E.6.2.1.1. Die Temperaturabhängigkeit der Terminationsgeschwindigkeit

Bei einer Perchlorsäurekonzentration von 0.66 M wurde die Abreaktionsgeschwindigkeit bei Temperaturen von -15, 0 und +21 °C bestimmt. Die erreichten Radikalkonzentrationen  $c_0$  und beobachteten Geschwindigkeitskonstanten  $k_0$  der Einzelmessungen sind in der Tabelle G23 aufgeführt. Für die Mittelwerte ergibt sich:

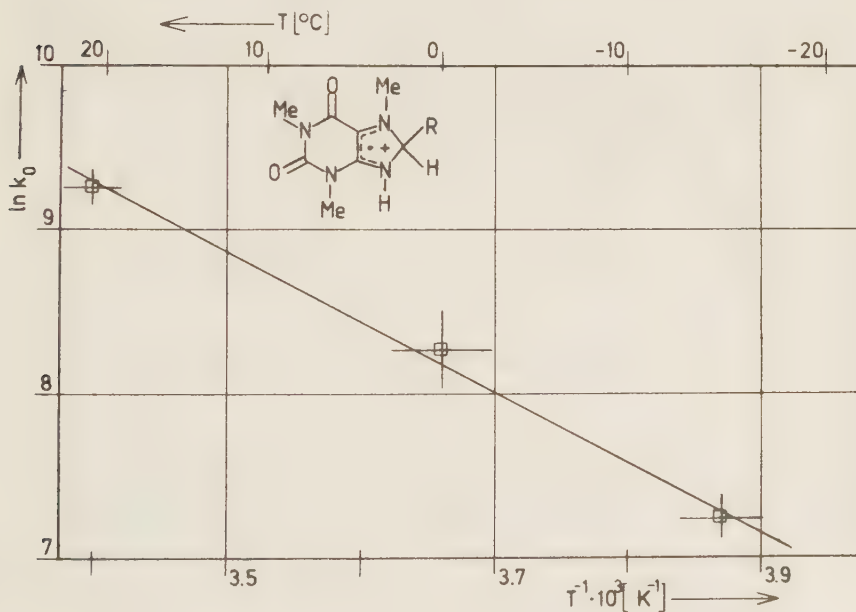


Abb. 63

Abhängigkeit der beobachteten Abreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  von der Temperatur für das Coffeinylnradikal bei einer Konzentration von 0.66 M Perchlorsäure

| $T(^{\circ}\text{C})$ | $k_0 \cdot 10^{-3} [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ | $\ln k_0$       |
|-----------------------|-----------------------------------------------------|-----------------|
| -15                   | $1.4 \pm 0.2$                                       | $7.24 \pm 0.14$ |
| 0                     | $3.9 \pm 0.9$                                       | $8.27 \pm 0.24$ |
| 21                    | $10.5 \pm 1.0$                                      | $9.26 \pm 0.10$ |

Diese Ergebnisse sind in der Abbildung 63 in einer Arrhenius-Darstellung aufgetragen. Aus der Ausgleichsgerade ergeben sich eine Aktivierungsenergie  $E'_a = 36 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  und ein Achsenabschnitt  $A = (2.3 + 4.5) \cdot 10^{10} \text{ M}^{-1} \text{sec}^{-1}$ .

#### E.6.2.1.2. Die Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Die Terminationsgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  wurde für unterschiedliche Mengen zugesetzter Perchlorsäure bestimmt. Die Er-

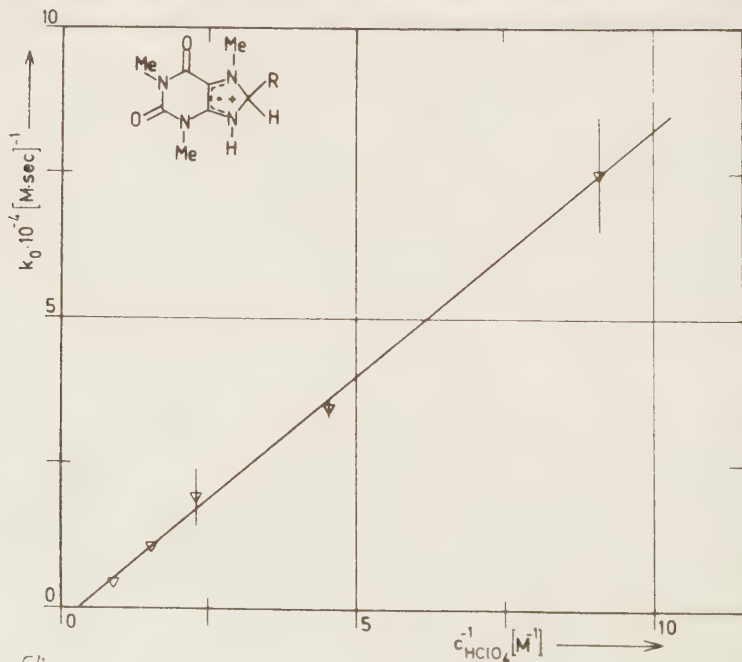


Abb. 64

Abhängigkeit der beobachteten Abreaktionsgeschwindigkeitskonstante  $k_0$  von der reziproken Perchlorsäurekonzentration bei  $22^{\circ}\text{C}$

gebnisse der Einzelmessungen sind in der Tabelle G24 zusammengestellt. Die Mittelwerte und Standardabweichungen sind aus der Tabelle 20 zu entnehmen. Es ergibt sich eine lineare Abhängigkeit der beobachteten Terminationskonstante  $k_o$  von der reziproken Perchlorsäurekonzentration (vgl. dazu Abb.64). Die Ausgleichsrechnung ergibt einen negativen Achsenabschnitt. Dies ist natürlich physikalisch sinnlos und zeigt lediglich, daß die beobachtete Reaktion mit weiter steigender Säurekonzentration immer langsamer wird. Da die zugesetzte Perchlorsäure Wasser enthält, ändert sich mit dem pH-Wert auch die Lösungsmittelstruktur. Dem extrapolierten Achsenabschnitt in Abb. 64 sollte daher keine Bedeutung beigemessen werden.

| Vol% der<br>70%igen<br>HClO <sub>4</sub> | c <sub>HClO<sub>4</sub></sub><br>[M] | $\bar{c} \cdot 10^4$<br>[M] | $k_o \cdot 10^{-4}$<br>[M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $k_b = 2 k_o c^2$<br>[M sec <sup>-1</sup> ] | $k_b$ (aus Anstieg)<br>[M sec <sup>-1</sup> ] |
|------------------------------------------|--------------------------------------|-----------------------------|-------------------------------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------------------------------|
| 1                                        | 0.11                                 | 0.89                        | 7.49±1.07                                                   | 11.9·10 <sup>-4</sup>                       | 8·10 <sup>-4</sup>                            |
| 2                                        | 0.22                                 | 1.04                        | 3.46±0.12                                                   | 7.5·10 <sup>-4</sup>                        | (§)                                           |
| 4                                        | 0.44                                 | 1.56                        | 1.92±0.49                                                   | 9.4·10 <sup>-4</sup>                        | 14·10 <sup>-4</sup>                           |
| 6                                        | 0.66                                 | 1.92                        | 1.05±0.10                                                   | 7.7·10 <sup>-4</sup>                        | 9·10 <sup>-4</sup>                            |
| 10                                       | 1.10                                 | 2.72                        | 0.44±0.02                                                   | 6.5·10 <sup>-4</sup>                        | 16·10 <sup>-4</sup>                           |

(§) Der Signalanstieg wird von der Zeitkonstante bestimmt.

#### Tabelle 20

Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$ , Terminationsgeschwindigkeitskonstante  $k_o$  und stationäre Konzentration  $\bar{c}$  des Coffeinylnradikals in Abhängigkeit von der Perchlorsäurekonzentration; alle Lösungen enthalten 31 mM Coffein, 10 Vol% Aceton, die angegebene Menge Perchlorsäure und als Rest Propanol(-2) .

#### E.6.2.2. Die Bildungsgeschwindigkeit des Coffeinylnradikals

Aus dem vorhandenen experimentellen Material kann die Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$  auf zweierlei Art bestimmt werden. Aus der vollständigen Differentialgleichung für Bildung und Termination des Radikals innerhalb der Hellperiode

$$\frac{d c}{d t} = k_b - 2 k_o c^2 \quad (99)$$

ergibt sich unmittelbar

$$\lim_{c \rightarrow 0} \frac{d c}{d t} = k_b \quad (100)$$

d.h.  $k_b$  ergibt sich aus dem Signalanstieg zu Beginn des Photo-lyseblitzes, wenn in der vorangegangenen Dunkelperiode die Ra-dikale vollständig abreagiert sind. Dabei ist zu beachten, daß die Ergebnisse von den Strömungsbedingungen abhängig sind (vgl. Abb. 62). Weiterhin ist zu bedenken, daß die Bildungsgeschwin-digkeit (nicht die Geschwindigkeitskonstante) bei diesen zeit-aufgelösten Messungen nicht notwendig konstant ist, da die Bil-dungsreaktion Teil eines komplexen Systems von Reaktionen ist. Die zweite Art der Bestimmung geht davon aus, daß im stationä-ren Zustand  $(dc/dt)=0$  die Bedingung

$$k_b = 2 k_o \bar{c}^2 \quad (101)$$

erfüllt sein muß. Die Geschwindigkeitskonstante  $k_o$  ist aus den kinetischen Messungen bekannt; die Werte für die stationäre Konzentration  $\bar{c}$  wurden aus den Untersuchungen zur Konzentra-tionsbestimmung übernommen.

#### E.6.2.2.1. Die Temperaturabhängigkeit der Bildungsgeschwin-digkeit

Für die Temperaturabhängigkeit ergeben sich mit der stationären Methode die folgenden Werte für die Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$ :

| $T [^{\circ}C]$ | $k_b \cdot 10^4 \text{ [M sec}^{-1}\text{]}$ |
|-----------------|----------------------------------------------|
| -15             | 1.48                                         |
| 0               | 3.47                                         |
| 21              | 7.74                                         |

Obwohl es sich bei  $k_b$  nicht um eine Geschwindigkeitskonstante, sondern um die Geschwindigkeit selbst handelt, wurden die Er-

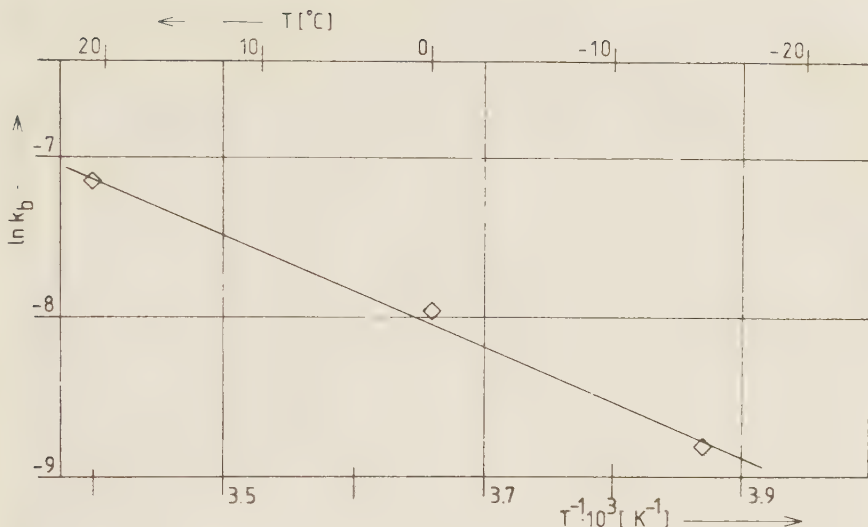


Abb. 65

Arrhenius-Darstellung für die Bildungsgeschwindigkeit des Coffeinylnradikals nach Gleichung (101); Zusammensetzung der Lösung: 31 mM Coffein und 0.66 M  $HClO_4$  in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton

gebnisse in einer Arrheniusdarstellung aufgetragen (Abb. 65). Es ergibt sich eine formale Aktivierungsenergie von  $E'_a = 29 \pm 2 \text{ kJ/mol}$ .

#### E.6.2.2.2. Die Bildungsgeschwindigkeit in Abhängigkeit von der Säurekonzentration

Für diese Meßreihe wurden die Bildungsgeschwindigkeiten  $k_b$  nach beiden Methoden bestimmt. Die Ergebnisse sind in der Tabelle 20 enthalten. Die Bestimmung aus dem Signalanstieg wurde jeweils bei ruhender Lösung vorgenommen. Diese Werte sind durchweg etwas größer als die aus den stationären Messungen, bei denen die Lösung langsam durch die Küvette strömte. Bei einer Betrachtung der Ergebnisse sollten die Fehlerquellen beachtet werden: Die zeitaufgelösten Messungen wurden nicht für die Anstiegsbestimmung optimiert; die Auflösung in diesem Kurventeil ist daher mäßig. Die stationären Radikalkonzentrationen wurden an

verschiedenen Tagen ermittelt; eine völlige Reproduzierbarkeit etwa der Lichtintensität am Ort der Küvette ist sicherlich nicht gegeben. Unter Berücksichtigung dieser Umstände kann man feststellen, daß sich im untersuchten Bereich keine Abhängigkeit der Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$  von der Säurekonzentration abzeichnet.

### E.6.3. Die Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration von der Photolyseintensität

In der üblichen Weise wurde die Lichtintensität mit den vorhandenen Neutralfiltern reduziert. Die Abbildung 66 zeigt, daß die stationäre Radikalkonzentration näherungsweise linear zur viertel Wurzel der Lichtintensität verläuft. Die Abschwächung durch die Neutralfilter ist angegeben für die Wellenlänge 275 nm, bei der sowohl Coffein als auch Aceton ein Absorptionsmaximum haben. Diese Abhängigkeit deutet auf die Gültigkeit von Gleichung (12) und damit auf eine Termination nach zweiter Ordnung und die Bildung des Coffeinylnradikals über das primär gebildete  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal.

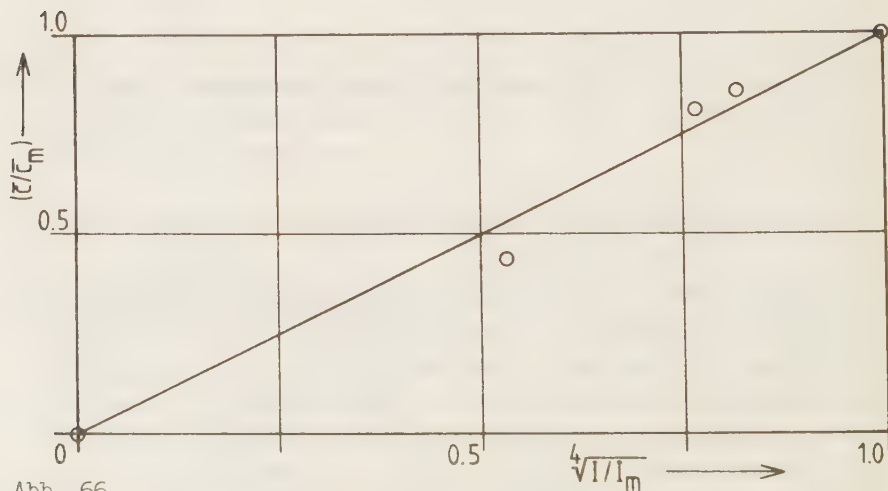


Abb. 66

Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration von der Photolyseintensität für das Coffeinylnradikal in Gegenwart von 0.66 M  $HClO_4$  in Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton bei 22 °C

## E.7. Diskussion der Messungen mit Coffein

### E.7.1. Die Abreaktionsgeschwindigkeit des Radikals

Aus der Tatsache, daß die gemessene Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  eine Funktion der Säurekonzentration ist, ergibt sich unmittelbar, daß nicht einfach zwei der beobachteten Radikale miteinander reagieren können. Auch wenn ein Zusatz von HCl andere Wirkungen hat als der von  $\text{HClO}_4$  (vgl. E.1.2.), erscheint es sehr unwahrscheinlich, daß das sehr inerte Perchloratanion direkt in die Kinetik eingreift. Hingegen ist bekannt (148), daß Chloridionen photochemisch recht reaktiv sind und bei der Photolyse Chloratome und solvatisierte Elektronen bilden, die beide störend in die Reaktionen des Coffeinylnradikals eingreifen könnten. Wegen der sehr geringen Löslichkeit der meisten Coffeinsalze war eine eindeutige Klärung dieser Frage durch Verwendung anderer Säuren nicht möglich. Auch die Zugabe von Chloriden zu einer perchlorsauren Lösung war wegen deren geringer Löslichkeit in den fast wasserfreien Lösungen nicht möglich; außerdem wurde dabei ein großer Teil des gelösten Coffeins wieder ausgesalzen.

Eine einfache Erklärung für den beobachteten Einfluß der Wasserstoffionenkonzentration  $[\text{H}^+]$  auf die Abreaktion des Coffeinylnradikals bietet die Annahme, daß das Radikal in neutraler  $\text{R}^\cdot$  und in protonierter Form  $\text{RH}^+$  vorliegt und zwischen beiden ein Dissoziationsgleichgewicht mit der Konstante  $K_d$  eingestellt ist:

$$K_d = \frac{[\text{H}^+][\text{R}^\cdot]}{[\text{RH}^+]} \quad (102)$$

Wegen der deutlichen Zunahme der Radikalkonzentration mit steigender Säurekonzentration muß das beobachtete ESR-Spektrum unabhängig von dessen genauer Interpretation der protonierten Form  $\text{RH}^+$  zugeordnet werden. Auch die Unabhängigkeit der Linienform von der Säurekonzentration für  $c_{\text{HClO}_4} \geq 0.22 \text{ M}$  (vgl. E.6.1.) zeigt, daß ein etwa vorhandenes Austauschgleichgewicht auf der Seite des protonierten Radikals liegt.

Für die beiden Radikale sind die folgenden drei Wege der Ab-

reaktion nach zweiter Ordnung gegeben :



Da unter den Versuchsbedingungen in Gegenwart von Säure nur das positiv geladene Radikal  $\text{RH}^{\cdot+}$  zu sehen ist, kann die Reaktion über Gleichung (III) vernachlässigt werden. Somit ergibt sich für die Terminationsgeschwindigkeit der Wege (I) und (II)

$$-\frac{d[\text{RH}^{\cdot+}]}{dt} = 2k_1[\text{RH}^{\cdot+}]^2 + k_2[\text{RH}^{\cdot+}][\text{R}\cdot] \quad (103)$$

Unter der Voraussetzung des eingestellten Gleichgewichtes nach Gleichung (102) ergibt sich

$$-\frac{d[\text{RH}^{\cdot+}]}{dt} = \left[ 2k_1 + \frac{k_2 K_d}{[\text{H}^+]} \right] [\text{RH}^{\cdot+}]^2 \quad (104)$$

Ein Vergleich mit Gleichung (98) zeigt, daß zwischen der experimentellen Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  und den durch die Reaktionsgleichungen (I) und (II) definierten Konstanten  $k_1$  und  $k_2$  die folgende Beziehung besteht :

$$k_0 = k_1 + \frac{k_2 K_d}{2} \frac{1}{[\text{H}^+]} \quad (105)$$

Die Auftragung von  $k_0$  über  $[\text{H}^+]^{-1}$  ergibt also eine Gerade mit dem Achsenabschnitt  $k_1$  und der Steigung  $0.5 k_2 K_d$ . Wie die Abb. 64 zeigt, liegen die Meßpunkte sehr gut auf einer Gerade<sup>(§)</sup>.

---

(§) Für die Auftragung wurde die analytische Konzentration der Perchlorsäure benutzt. Trotz des geringen Wasseranteils der Lösungen soll vollständige Dissoziation der Perchlorsäure angenommen werden, also  $[\text{HClO}_4]_{\text{analyt.}} = [\text{H}^+]$ . Sollte diese Annahme nicht erfüllt sein, so ergeben sich für die numerischen Werte zwar Korrekturen, an der grundsätzlichen Betrachtung ändert sich jedoch nichts.

Aus der Steigung erhält man

$$k_2 K_d = (1.70 \pm 0.05) \cdot 10^4 \text{ sec}^{-1}$$

und aus dem Achsenabschnitt

$$k_1 = - (2.3 \pm 1.2) \cdot 10^3 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Eine negative Geschwindigkeitskonstante ist natürlich physikalisch sinnlos. Als Ergebnis läßt sich hier nur festhalten, daß innerhalb des untersuchten Säurebereiches die Abreaktion überwiegend über die Reaktion (II) erfolgt, obwohl die Gleichgewichtskonzentration des neutralen Radikals  $R\cdot$  so gering ist, daß es nicht mit dem Spektrometer erkennbar ist.

Um das Produkt  $k_2 K_d$  in seine Faktoren zu zerlegen, muß die Dissoziationskonstante  $K_d$  bekannt sein. Ihre Bestimmung ist jedoch mit dem ESR-Spektrometer nicht möglich, da das Signal-Rausch-Verhältnis in pH-Bereichen, in denen beide Radikale  $R\cdot$  und  $RH^+$  in etwa gleichen Konzentrationen nebeneinander vorliegen sollten, zu gering ist. Dies ist eine Folge davon, daß die Reaktion über den Weg (II) sehr viel schneller ist als die über die Reaktionsgleichung (I). Nur die untere Grenze für die Dissoziationskonstante  $K_d$  läßt sich abschätzen. Wenn man wegen der sperrigen Moleküle annimmt, daß die Terminationskonstante  $k_2$  nicht größer als  $10^9 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$  ist, erhält man für  $K_d$

$$K_d > 1.7 \cdot 10^{-5} \text{ M} \quad \text{bzw.} \quad p K_d < 4.8$$

Eine obere Grenze für  $K_d$  ergibt sich aus der Beobachtung, daß bei dem kleinsten Säurezusatz von 0.11 M noch das ungestörte Signal des Radikals  $RH^+$  im ESR-Spektrum zu sehen ist. Das bedeutet sicherlich, daß die Konzentration von  $R\cdot$  um mindestens eine Zehnerpotenz geringer ist, also mit Gleichung (102)

$$\frac{[R\cdot]}{[RH^+]} = \frac{K_d}{[H^+]} < 0.1$$

und damit für die obere Grenze

$$K_d < 1.1 \cdot 10^{-2} \text{ M} \quad \text{bzw.} \quad p K_d > 2.0$$

und als untere Grenze für die Geschwindigkeitskonstante

$$k_2 > 1.5 \cdot 10^6 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Daraus ergibt sich, daß bei der Photolyse ohne Säurezusatz das im großen Überschuß vorhandene neutrale Radikal  $R\cdot$  zu beobachten sein müßte. Die Abreaktion sollte dann auch über die direkte Reaktion zweier Radikale  $R\cdot$  miteinander (III) ablaufen, zumal hier keine elektrostatische Abstoßung auftritt, wie sie bei der Reaktion (I) zu erwarten ist. Die schwachen, nur bei großen Modulationshuben erkennbaren Signale gestatten jedoch keine Überprüfung dieser Konsequenz und damit des abgeschätzten  $pK_d$ -Wertes.

Da im untersuchten pH-Bereich  $k_1 \ll k_0$  gilt, kann für Gleichung (105) in guter Näherung geschrieben werden

$$k_0 = \frac{k_2 K_d}{2} [H^+]^{-1} \quad (106)$$

oder in logarithmischer Form

$$\ln k_0 = -\ln(2[H^+]) + \ln k_2 + \ln K_d \quad (107)$$

Ersetzt man  $\ln k_2$  durch die Arrheniusbeziehung und  $\ln K_d$  durch

$$\ln K_d = -\frac{\Delta_d G^\circ}{RT} = -\frac{\Delta_d H^\circ}{RT} + \frac{\Delta_d S^\circ}{R} \quad (108)$$

geht Gleichung (107) über in

$$\ln k_0 = -\ln(2[H^+]) + \ln k_2^\circ + \frac{\Delta_d S^\circ}{R} - \frac{E_a + \Delta_d H^\circ}{RT} \quad (109)$$

Diese Beziehung beschreibt die in Abb. 63 dargestellte Arrheniusgerade. Die ermittelte formale Aktivierungsenergie  $E'_a$  ist also die Summe der Aktivierungsenergie  $E_a$  der Reaktion (II) und der Enthalpie  $\Delta_d H^\circ$  der Dissoziationsreaktion:

$$E'_a = E_a + \Delta_d H^\circ = 36 \pm 3 \text{ kJ/mol}$$

Eine Bestimmung der beiden Summanden ist wie die entsprechende

Einzelbestimmung von  $k_2$  und  $K_d$  nicht möglich. Es soll jedoch überprüft werden, ob das experimentelle Ergebnis sich in den Rahmen bekannter Werte anderer Verbindungen einordnen läßt. Nach (127) werden für die Dissoziationswärmen von Kationsäuren endotherme Werte erhalten, die im allgemeinen mit zunehmender Stärke der Säure abnehmen. Für die Base Pyridin ( $pK = 5.31$ ) werden 17.2 kJ/mol angegeben. Wegen des kleineren  $pK$ -Wertes des Coffeinylnradikals sollte dessen Dissoziationsenthalpie  $\Delta_d H^\circ$  vermutlich noch etwas unter diesem Vergleichswert liegen. Der für die Aktivierungsenergie  $E_a$  verbleibende Anteil könnte also durchaus in der Größenordnung liegen, die für eine diffusionskontrollierte Reaktion zu erwarten ist. Dazu wurden für die vorliegende Lösungszusammensetzung keine Viskositätsmessungen vorgenommen. Wegen des hohen Anteils von Propanol(-2) wird die Aktivierungsenergie der Diffusion mit etwa 20 kJ/mol angenommen werden können (vgl. B.2.3.). Mit diesen Werten ist eine plausible Erklärung für den Meßwert der Summe von  $E_a$  und  $\Delta_d H^\circ$ , wenn auch keine genaue Einzelbestimmung gegeben.

Der Achsenabschnitt der Arrheniusgerade in Abb. 63 setzt sich nach Gleichung (109) aus drei Summanden zusammen, von denen einer nur von der bekannten  $H^+$ -Konzentration abhängt. Mit der analytischen Konzentration der Perchlorsäure und dem experimentell ermittelten Achsenabschnitt erhält man

$$\ln \frac{k_2^\circ}{M^{-1} \text{sec}^{-1}} + \frac{\Delta_d S^\circ}{R} = 24.1 \pm 1.1 \quad (110)$$

Der relativ große Fehler ist auf die Unsicherheit des Achsenabschnittes aus Abbildung 63 zurückzuführen. Eine Bestimmung der beiden Summanden der Gleichung (110) ist nicht möglich. Auch über das Vorzeichen der Dissoziationsentropie  $\Delta_d S^\circ$  kann keine eindeutige Aussage gemacht werden. Für Kationsäuren werden in wäßriger Lösung sowohl positive als auch häufiger negative Dissoziationsentropien beobachtet (127), die Werte bis etwa 40 J/mol·Grad annehmen, häufig jedoch kleiner sind.

### E.7.2. Die Bildungsgeschwindigkeit

Wie schon im Abschnitt E.6.2.2. ausgeführt sind die Werte für die ermittelten Bildungsgeschwindigkeiten  $k_b$  mit relativ großen Fehlern behaftet und außerdem vom Sauerstoffgehalt der Lösungen oder anderen Verunreinigungen abhängig. Da die geringe Konzentration des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals für eine Bestimmung nicht ausreicht, ist es nicht möglich, die Geschwindigkeitskonstante  $k'_b$  anzugeben für die Additionsreaktion (IV):



$$k_b = k'_b [\text{Coffein}] [(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}] \quad (111)$$

(Die in Reaktionsgleichung (IV) formulierte Addition läuft unter den Versuchsbedingungen vermutlich über die protonierte Form des Coffeins; es entsteht also das Radikal  $\text{RH}^+$ .)

Die formale Aktivierungsenergie  $E'_a = 29 \pm 2 \text{ kJ/mol}$  (vgl. Abschnitt E.6.2.2.1.) ist nur dann identisch mit der wahren Aktivierungsenergie der Additionsreaktion, wenn die stationäre Hydroxyisopropylradikalkonzentration nicht von der Temperatur beeinflusst wird. Nur dann gilt

$$\frac{d \ln k_b}{d T} = \frac{d \ln k'_b}{d T} \quad (112)$$

Diese Bedingung ist sicher nicht erfüllt, da die photochemische Bildung und die Terminationsreaktionen des Hydroxyisopropylradikals eine Temperaturabhängigkeit zeigen. Allerdings ist diese relativ gering. Die stationäre Radikalkonzentration bei der Bestrahlung von Aceton/Propanol-Gemischen ohne Coffein ist im vorliegenden Temperaturbereich nur sehr wenig von der Temperatur abhängig. Der ermittelte Wert von  $29 \text{ kJ/mol}$  gibt demnach jedenfalls einen Näherungswert für die Aktivierungsenergie des Additionsschrittes.

Da im untersuchten pH-Bereich  $k_1 \ll k_b$  gilt, kann man mit Gleichung (105) zur Beschreibung des stationären Zustands statt Gleichung (101) in guter Näherung schreiben

$$k_b = \frac{k_2 K_d}{[H^+]} \overline{[RH^+]}^2 \quad (113)$$

Durch Umformen erhält man daraus

$$\overline{[RH^+]} = \sqrt{\frac{k_b}{k_2 K_d}} [H^+]^{1/2} \quad (114)$$

Diese Gleichung beschreibt die Abhängigkeit der stationären Radikalkonzentration  $\overline{[RH^+]}$  von der Wasserstoffionenkonzentration.  $\overline{[RH^+]}$  aufgetragen über  $[H^+]^{1/2}$  sollte dann eine Gerade ergeben, wenn die Bildungsgeschwindigkeit  $k_b$  keine Funktion des pH-Wertes ist. Die Abbildung 67 zeigt, daß dies recht gut erfüllt ist. Die Ausgleichsgerade hat eine Steigung von  $(2.6 \pm 0.2) \cdot 10^{-4} \text{ M}^{1/2}$ , aus der sich mit dem bekannten Wert für das Produkt  $k_2 K_d$  eine Bildungsgeschwindigkeit  $k_b = 11.4 \cdot 10^{-4} \text{ M sec}^{-1}$  errechnet. Ein Vergleich mit den aus Einzelbestimmungen erhaltenen Werten in Tabelle 20 zeigt, daß diese von der gleichen Größenordnung sind.

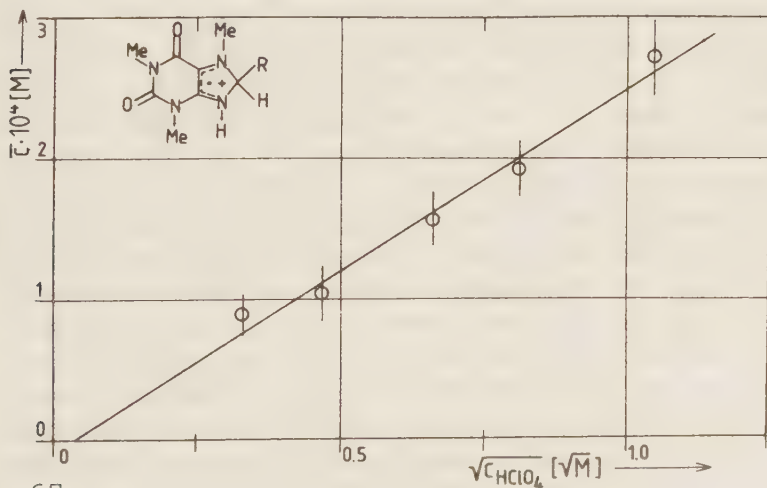


Abb. 67

Abhängigkeit der stationären Konzentration  $\bar{c}$  des Coffeinylnradikals von der Quadratwurzel der Perchlorsäurekonzentration bei 22 °C

### E.7.3. Der Reaktionsmechanismus für die Substitution am C8-Atom des Coffeins

Die in der Literatur (17-24) geäußerte Vermutung, daß bei der photolytischen Substitution an Purinderivaten Radikale beteiligt sind, konnte durch den esr-spektroskopischen Nachweis des Coffeinylnradikals VII bestätigt werden. Coffein ist offenbar in der Lage, sehr unterschiedliche Radikale zu addieren: außer den Hydroxyalkylradikalen (22-24) auch Alkylradikale (18-20) und OH- bzw.  $\text{NH}_2$ -Radikale (139). In den beiden letzten Fällen wurden die ESR-Spektren der Zwischenprodukte von C.Nicolau (139) beobachtet. Die Spektren zeigen eine Dublettaufspaltung von etwa 30 Gauss, die auch von Nicolau nur mit der Addition am C-Atom 8 erklärt werden kann. Die eigenen Spektren lassen ebenfalls eine große Dublettaufspaltung erkennen; der Wert der Kopplungskonstante konnte in wasserhaltiger Lösung zu 30 Gauss bestimmt werden. Diese Addition entspricht also derjenigen am Imidazol. Coffein ist jedoch ein erheblich besserer Radikalfänger. Schon bei einer Konzentration von 30 mM ist kein Hydroxyisopropylradikal mehr zu sehen, während dessen Signal noch deutlich in Gegenwart von 1 M Imidazol erscheint.

Die experimentellen Ergebnisse führen auf das in Abbildung 68 angegebene Reaktionsschema für die photolytische Substitution am Coffein in Position 8. Der Additionsschritt ist im Reaktionsschema die Reaktion IV. Da die Bildungsgeschwindigkeit des Radikals  $\text{RH}^+$  keine pH-Abhängigkeit zeigt, ist die Addition vermutlich sowohl an das neutrale als auch an das protonierte Coffein möglich. Nach den Untersuchungen von D.Elad et al.(23) erfordert die Addition kein elektronisch angeregtes Coffein. Zuvor müssen die addierenden Radikale, hier das  $\alpha$ -Hydroxyisopropyl, natürlich gebildet werden. Im Schema sind dafür zwei Wege angegeben. Neben der bekannten Reaktion I über angeregtes Aceton, die bei Gegenwart von Aceton sicher überwiegt, kann Coffein auch selbst so angeregt werden, daß es ein H-Atom vom Lösungsmittel abstrahiert (Reaktion II). Das dabei gebildete Radikal ist nicht bekannt und nur eine mögliche Formulierung; das abstrahierte H-Atom könnte auch an eine Carbonylgruppe angelagert werden. Denkbar ist weiter, daß angeregte Acetonmole-

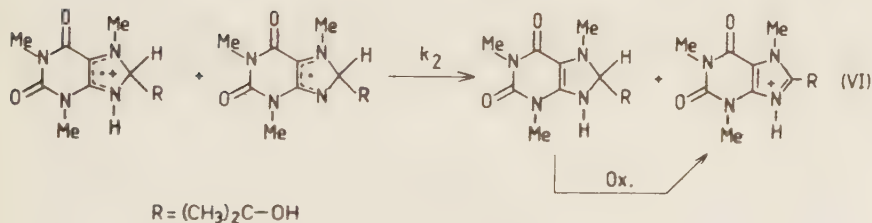
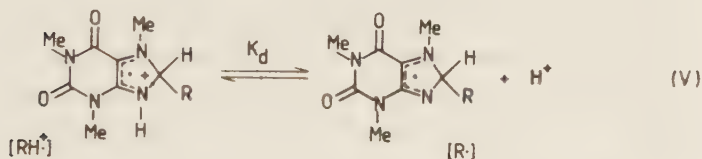
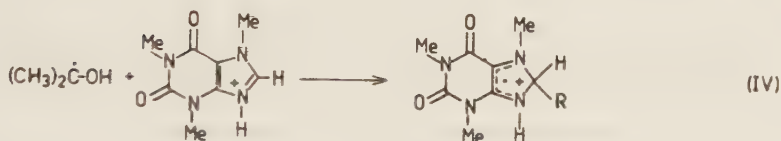
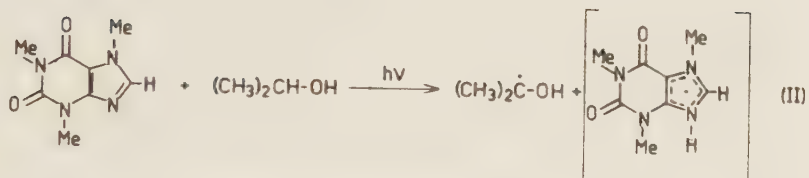


Abb. 68

Reaktionsmechanismus für die photolytische Substitution am Coffein in Position 8

küle ihre Energie auf Coffein übertragen. Aber unter den in dieser Arbeit vorliegenden Bedingungen ist sicherlich Reaktion I der wichtigste Weg für die Bildung der Hydroxyisopropylradikale.

Für die Terminationsreaktion der Radikale  $RH^+$  bzw.  $R\cdot$ , die über das Dissoziationsgleichgewicht V miteinander im Gleichgewicht stehen, wurde eine Reaktionsordnung von zwei bestimmt. Im Reaktionsschema wird die Reaktion VI als Disproportionierung zweier Coffeinylnradikale formuliert, von denen eines protoniert ist. Als Produkte werden ein substituiertes Coffeinemolekül und dessen 8,9-Dihydroderivat erhalten, das leicht oxidierbar sein sollte.

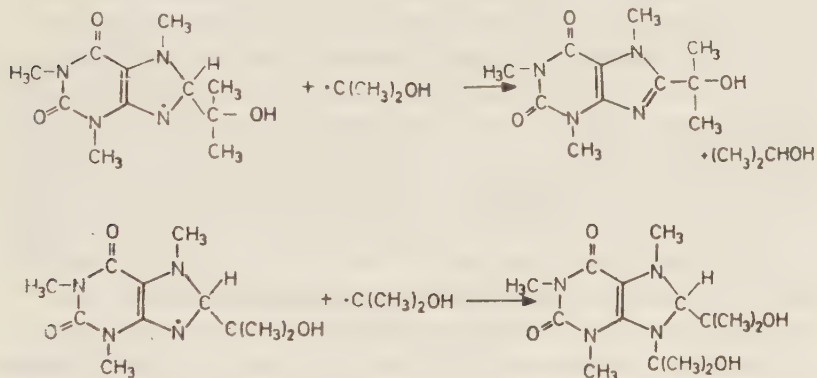
Der vorgeschlagene Reaktionsmechanismus kann alle Beobachtungen der vorliegenden Arbeit erklären. Er wird darüberhinaus gestützt durch die präparativen Untersuchungen von D. Elad und Mitarbeitern (23). Die von ihnen beobachtete hohe Gesamtausbeute für die Substitution von etwa 80% ist ein Hinweis dafür, daß Nebenreaktionen keine Rolle spielen und daß vermutlich auch keine Unterschiede im Reaktionsweg zwischen stationärer und unterbrochener Photolyse auftreten. Außerdem konnten sie während der präparativen Photolyse mit spektroskopischen Mitteln ( $\lambda = 260 \text{ nm}$  §) ein leicht oxidierbares Zwischenprodukt beobachten, das sie für die reduzierte Form des Endproduktes halten. Diese Verbindung wurde bei der Aufarbeitung sofort oxidiert und konnte nicht weiter untersucht werden.

Damit kann die Interpretation der Terminationsreaktion von VII als Disproportionierung als gesichert gelten. Alternative Vor-

---

§ Bei dieser Wellenlänge absorbieren sowohl Coffein als auch die Substitutionsprodukte. Die Autoren (23) beobachteten während der Photolyse eine Abnahme der Absorption und anschließend einen Anstieg auf etwa den Ausgangswert.

schläge für die Abreaktion des Coffeinylnradikals von C. Nicolau (139)



stehen dagegen in Widerspruch zu den experimentellen Befunden. Beide Reaktionen ergeben keine Reaktionsordnung zwei für das Coffeinylnradikal; die zweite Reaktion führt darüberhinaus auch nicht zum richtigen Endprodukt. Wegen der geringen Lebensdauer der  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikale in Gegenwart von Coffein wären beide Reaktionen ohnehin nur bei stationärer Photolyse und nicht in der Dunkelperiode möglich und selbst dann wegen der relativ geringen Konzentration der Hydroxyalkylradikale nur von geringer Bedeutung.

## F. Zusammenfassung

=====

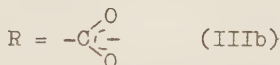
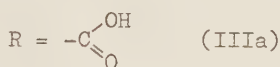
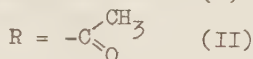
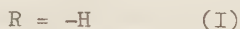
Die Reaktionskinetik einiger photolytisch erzeugter Radikale aus der Klasse der Stickstoffheterozyklen wurde mittels stationärer und zeitaufgelöster ESR-Spektroskopie untersucht. Die Radikalerzeugung erfolgte nach dem in-situ-Verfahren im Hohlraumresonator des Spektrometers durch Bestrahlung mit einer 1000 W Hg/Xe -Lampe. Benutzt wurde ein im X-Band arbeitendes ESR-Spektrometer mit einer Feldmodulationsfrequenz von 100 kHz. Die Verwendung der ESR-Absorption als Meßgröße für die Konzentration erfordert zwar einen großen apparativen Aufwand, ist jedoch radikalspezifisch und ermöglicht eine von stoffspezifischen Eigenschaften unabhängige Konzentrationsbestimmung der radikalischen Reaktanden. Die Ermittlung der absoluten Konzentration eines Radikals erfolgt durch den Vergleich des ersten Momentes seines ESR-Spektrums mit dem ersten Moment der Spektren stabiler paramagnetischer Spezies. Als Eichstandard wurden für die vorliegende Arbeit  $Mn^{2+}$ -Lösungen wegen ihrer Stabilität den von anderen Autoren benutzten Lösungen sogenannter stabiler organischer Radikale vorgezogen. Das erste Moment wird durch zweifache digitale Integration aus dem derivativen ESR-Spektrum erhalten.

Zur Erzeugung zeitabhängiger ESR-Absorption wurde das Photo-lyselicht mit einem rotierenden Sektor intensitätsmoduliert. Die Signal-Zeit-Kurven müssen durch vielfach wiederholtes Messen mit einem Mittelwertrechner in ihrem Signal-Rausch-Verhältnis verbessert werden. Mit der gleichen Häufigkeit muß das Signal "null" gemessen werden. Für die Registrierung der Signal-Zeit-Kurven wurde eine automatische Ablaufsteuerung entwickelt, die durch Umschalten des äußeren Magnetfeldes alternierend Signal und Nulllinie mißt und den Mittelwertrechner synchron dazu ansternert (vgl. Abb. 11). Auch bei schwachen ESR-Signalen können damit bei entsprechend langen Meßzeiten ein ausreichendes Signal-Rausch-Verhältnis der zeitaufgelösten Kurven und die zugehörigen genauen Nulllinien erhalten werden.

Die Zeitauflösung der Apparatur wurde überprüft (C.9.). Sie liegt bei 200  $\mu$ sec und kann durch Veränderung der Nachweiselek-

tronik bis auf minimal 100  $\mu\text{sec}$  reduziert werden. Zur Überprüfung der Konzentrationsbestimmung wurden Messungen mit Fremis Salz durchgeführt (C.11.). Das gesamte Meßverfahren wurde mit Hilfe der bekannten Terminationsreaktionen des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals  $(\text{CH}_3)_2\dot{\text{C}}\text{-OH}$  (E.2.) und des Diacetylradikals  $\text{CH}_3\dot{\text{C}}(\text{OH})\text{C}(\text{O})\text{CH}_3$  (C.12.) überprüft.

Untersucht wurde die Terminationskinetik der vier 1-H-Pyridinylradikale (I, II, IIIa und IIIb), die durch Photoreduktion der entsprechenden Pyridinderivate in Propanol(-2) teilweise mit Zusatz von Aceton erhalten werden.



Für Radikal I in Propanol(-2) mit 5 Vol% Pyridin wird eine Termination nach erster Ordnung beobachtet mit einer Geschwindigkeitskonstante  $k_1 = 700 \pm 200 \text{ sec}^{-1}$  bei 14 °C. Bei der gleichen Pyridinkonzentration in einer Mischung von gleichen Teilen Propanol(-2) und Aceton erfolgt die Abreaktion von I dagegen nach zweiter Ordnung. Im Temperaturbereich  $233 \text{ K} \leq T \leq 293 \text{ K}$  können die Messungen durch die Arrheniusgleichung

$$\frac{d[\text{I}]}{dt} = -2 (0,64 \pm 0,04) 10^{10} \exp\left(-\frac{10,1 \pm 0,1 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) [\text{I}]^2$$

beschrieben werden.

Radikal II zeigt in Propanol(-2) ohne und mit 10 Vol% Aceton eine Termination nach zweiter Ordnung. Die Geschwindigkeitskonstante wird durch den Acetonzusatz nicht beeinflusst. Die Messungen ergeben im Temperaturbereich  $260 \text{ K} \leq T \leq 300 \text{ K}$  die Beziehung

$$\frac{d[\text{II}]}{dt} = -2 (0,55 \pm 0,20) 10^{10} \exp\left(-\frac{16,6 \pm 0,6 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) [\text{II}]^2$$

Das Isonicotinsäureradikal IIIa reagiert in Propanol(-2) nach erster Ordnung ab. Für den Temperaturbereich  $236 \text{ K} \leq T \leq 296 \text{ K}$  folgt aus den Untersuchungen

$$\frac{d[\text{IIIa}]}{dt} = - (2,3 \cdot 10^3 \cdot 10^{\frac{4,5}{-1,4}}) \cdot \exp\left(-\frac{16,6 \pm 2,0 \text{ kJ/mol}}{RT}\right) [\text{IIIa}]$$

In einer Mischung von gleichen Teilen Propanol(-2) und Wasser zeigt Radikal IIIa dagegen wie das Anionradikal IIIb eine Termination nach zweiter Ordnung. Der Temperaturgang dieser Reaktionen wurde nicht untersucht. Bei  $24^\circ \text{C}$  zeigt die Terminationskonstante des neutralen Radikals IIIa eine Abhängigkeit vom pH der Lösung entsprechend

$$k_2 = 3,1 \cdot 10^5 + 5,6 \cdot 10^8 [\text{H}^+] \text{ M}^{-1} \text{sec}^{-1} \quad (1 \leq \text{pH} \leq 3,4)$$

Beim Anionradikal IIIb wird die beobachtete Abhängigkeit der Terminationsgeschwindigkeit von der Basenkonzentration als kinetischer Salzeffekt interpretiert und kann durch die Ionenstärke  $J$  beschrieben werden ( $24^\circ \text{C}$ ):

$$\lg \frac{k_2}{\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}} = 4,77 + 7,36 \frac{\sqrt{J}}{1 + 1,65 \sqrt{J}} \quad (0,02 \text{ M} \leq [\text{NaOH}] \leq 0,5 \text{ M})$$

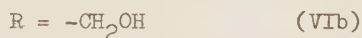
Ausgehend von der Beobachtung, daß alle Terminationsreaktionen von zweiter Ordnung der untersuchten 1-H-Pyridinylradikale langsamer sind, als es für diffusionskontrollierte Prozesse zu erwarten wäre, während andererseits die experimentellen Aktivierungsenergien  $E_a$  von der Größe der Aktivierungsenergie für Diffusion oder sogar kleiner sind (vgl. Tabelle 15), wird ein gemeinsames Modell für die Abreaktion aller Radikale vorgeschlagen, nach dem zunächst zwei Radikale in einem vorgelagerten Gleichgewicht mit einer Gleichgewichtskonstante  $K$  einen dimeren Komplex  $C$  bilden, dessen weitere Reaktion die Geschwindigkeit bestimmt:



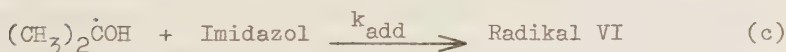
Die experimentellen Geschwindigkeitskonstanten sind als Pro-

dukt von Gleichgewichtskonstante K und der Geschwindigkeitskonstante k für die Abreaktion von C aufzufassen. Die experimentellen Aktivierungsenergien enthalten neben der wahren Aktivierungsenergie der Reaktion DII die Standard-Reaktionsenthalpie  $\Delta^{\circ}H$  für die Bildung von C nach Gleichung DI. Innerhalb dieses Modells kann schließlich auch die Abhängigkeit der Terminationskonstante des Anionradikals IIIB von der Ionenstärke mit der Debye-Hückel-Theorie der Aktivitätskoeffizienten und deren Einfluß auf die Gleichgewichtskonzentration des Komplexes C gedeutet werden.

Im Gegensatz zu den Pyridinverbindungen wird Imidazol durch die in einer photochemischen Primärreaktion gebildeten  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikale (V) nicht reduziert. In saurer Lösung werden die  $\alpha$ -Hydroxyalkylradikale stattdessen addiert und führen zu den bisher nicht bekannten Imidazolylradikalen (VI, VIA und b).



Die ESR-Spektren dieser Radikale und eines weiteren Radikals, das aus VI durch Austausch eines N-H Protons durch Deuterium entsteht, werden charakterisiert (Tabelle 17). Für VI wurde die Kinetik der Bildung und Termination untersucht bei 24 °C in einer Lösung von 0.1 M Imidazol in Propanol(-2)/Aceton/37%ige HCl (85.5%/ 9.5%/ 5%). Für die Reaktionsfolge



wurden mittels direkter Beobachtung durch zeitaufgelöste Messungen die Geschwindigkeitskonstanten bestimmt :

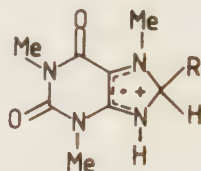
$$k_t = (5.2 \pm 0.6) \cdot 10^8 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_{\text{add}} = (3 \pm 2) \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

$$k_2 = (7.6 \pm 2.5) \cdot 10^7 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$$

Die Geschwindigkeitskonstante der Additionsreaktion (c) konnte zusätzlich nach zwei unabhängigen Methoden aus stationären Messungen ermittelt werden zu  $k_{\text{add}} = 9 \cdot 10^4$  bzw.  $3.5 \cdot 10^4 \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ .

$\alpha$ -Hydroxyalkylradikale werden in saurer Lösung (Propanol(-2) mit 10 Vol% Aceton) auch von Coffein addiert unter Bildung des Coffeinylnradikals (VII)



Coffein erweist sich verglichen mit Imidazol als der effektivere Radikalfänger. Das Coffeinylnradikal reagiert nach zweiter Ordnung ab. Die Terminationskonstante  $k_o$  ist von der Säurekonzentration abhängig und wird im Bereich  $0.11 \text{ M} \leq [\text{HClO}_4] \leq 1.1 \text{ M}$  näherungsweise beschrieben durch

$$k_o = (1.70 \pm 0.05) \cdot 10^4 [\text{H}^+]^{-1} \text{ M}^{-1} \text{ sec}^{-1} \quad (T = 295 \text{ K})$$

Bei einer Perchlorsäurekonzentration von 0.66 M wurde die Temperaturabhängigkeit von  $k_o$  untersucht, die sich im Bereich  $258 \text{ K} \leq T \leq 295 \text{ K}$  beschreiben läßt durch die Beziehung

$$\frac{d[\text{VII}]}{dt} = -2(2,3 \begin{smallmatrix} +4,5 \\ -1,6 \end{smallmatrix}) \cdot 10^{10} \exp\left(-\frac{36 \pm 3 \text{ kJ/mol}}{R T}\right) [\text{VII}]^2$$

Die Messungen zeigen, daß die bekannte Substitution am C8-Atom von Purinderivaten nach einem radikalischen Mechanismus verläuft, wie er in Abb. 68 angegeben ist. Die experimentelle Aktivierungsenergie von  $36 \pm 3 \text{ kJ/mol}$  ist danach die Summe von tatsächlicher Aktivierungsenergie der Disproportionierungsreaktion (VI) und Standard-Reaktionsenthalpie für das Säuredissoziationsgleichgewicht (V) des Coffeinylnradikals.

## G. Anhang

### G.1. Die Schaltung der Kontrolleinheit für die Steuerung der zeitaufgelösten esr-spektroskopischen Messungen

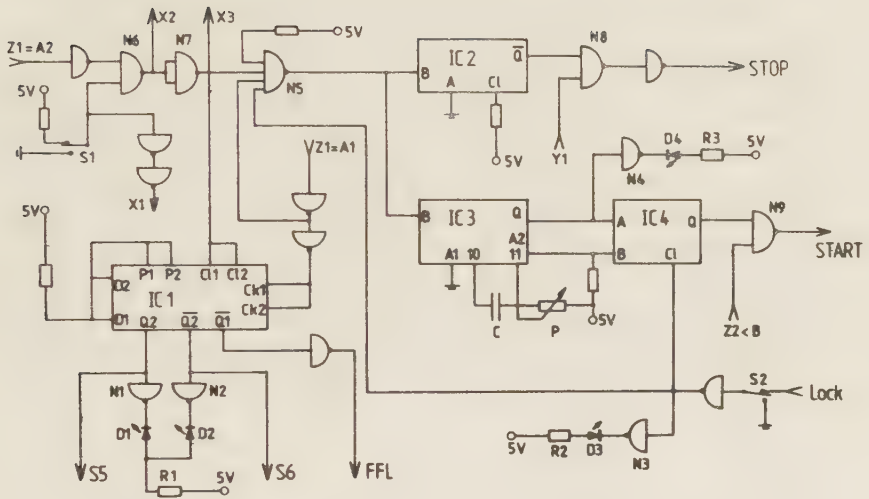
Außer der in Abbildung 69 skizzierten Schaltung sind für die automatische Registrierung von Konzentrations-Zeit-Kurven und Nulllinien noch die Vorwählzähler Z1 zur Zählung der Messungen und Z2 zur Registrierung der Meßzyklen notwendig (vgl. Abb. 10). Die Zähler wurden auf im Institut für Physikalische Chemie der FU Berlin entwickelten Platinen mit Dekadenzählern SN 7490 aufgebaut. Die Vorwähleinheiten vergleichen den Zählerstand und einen an digitalen Kodierschaltern gewählten Wert A mit 4-bit-Komparatoren SN 7485 und liefern logische Signale für  $Z=A$ ,  $Z=A$  und  $Z\neq A$  an die Kontrolleinheit der Abbildung 68.

Diese muß synchron zwischen zwei Speicherplätzen im Mittelwertrechner und den Feldsteuerspannungen  $U_S$  und  $U_O$  umschalten und benutzt dazu zwei parallel angesteuerte Flip-Flops (IC 1). Je nach Stellung des Flip-Flop 2 wird der durch S5 oder S6 (vgl. Abb. 10) vorgewählte Speicherplatz im Rechner von einem der Ausgänge Q2 oder  $\overline{Q2}$  angesteuert und durch Aufleuchten der Dioden D2 oder D1 angezeigt. Gleichzeitig wird durch das andere Flip-Flop ( $\overline{Q1}$ ) bestimmt, welches Magnetfeld der Feld-Frequenz-Lock (FFL) einstellt. Das Umschalten beider Flip-Flops wird durch die Vorwählzählersignale  $Z1 = A1$  über den Clock-Eingang (Ck) und durch  $Z1 = A2$  über den Clear-Eingang (Cl) ausgelöst. Das Signal  $Z1 = A2$  bewirkt außerdem, daß über X3 der Zähler Z1 auf null zurückgesetzt und über X2 der zugehörige Vorwähler erneut getriggert wird. Taste S1 dient zum Start einer Messung und sorgt für definierte Anfangsbedingungen; über X1 werden Zähler und Vorwähler Z2 zurückgesetzt bzw. getriggert.

Der zweite Teil der Schaltung, bestehend aus den monostabilen Multivibratoren IC 2, IC 3 und IC 4, erzeugt die START/STOP-Befehle zur Steuerung der Messungen des Mittelwertrechners. Die Multivibratoren IC 2 und IC 4 können an ihren Eingängen B (IC 2) bzw. A (IC 4) getriggert werden, so daß an ihren Ausgängen  $\overline{Q}$  bzw. Q Impulse von etwa 1  $\mu$ sec Dauer auftreten, die den Mittelwertrechner steuern (STOP/START). Die die Impuls-

dauer bestimmenden R,C-Komponenten sind in der Abbildung 68 nicht enthalten. Über das Gatter N5 werden solche STOP-Befehle durch die Vorwählersignale  $Z1 = A1$  und  $Z1 = A2$  bzw. durch Betätigen von S1 ausgelöst. An der Stelle Y1 können weitere STOP-Befehle zur Verwendung bei der Daterausgabe eingespeist werden. Gleichzeitig mit IC 2 wird ein weiterer monostabiler Multivibrator (IC 3) getriggert, der an seinem Ausgang Q einen Puls variabler Länge abgibt. Die Pulsdauer kann mit dem Potentiometer P bis ca. 30 Sekunden eingestellt werden; sie wird durch die Leuchtdiode D4 angezeigt. Das Impulsende triggert den Multivibrator IC 4 und löst damit einen START-Befehl aus. Der Rechner summiert die Meßsignale, bis er einen STOP-Befehl erhält. Jedem STOP-Befehl folgt also nach einer mit P einstellbaren Verzögerungszeit ein neuer START-Befehl. Dieser wird jedoch vom Gatter N9 nur dann zum Rechner durchgelassen, wenn  $Z2 \leq B$  erfüllt ist. Sobald der Zähler Z2 die vorgewählte Zahl B der Meßzyklen erreicht hat, sperrt N9 und bricht damit die Messungen ab.

Die Zeit zwischen STOP und START ist so groß zu wählen, daß der Feld-Frequenz-Lock innerhalb dieser Zeit die Feldänderung durchführen kann. Das Signal "Lock" ist logisch "0", wenn das Magnetfeld eingeregelt ist; die Leuchtdiode D3 zeigt diesen Zustand an. Ist dies nicht erfüllt, wird der Multivibrator IC 4 über seinen Clear-Eingang (C1) gesperrt und gibt keinen START-Impuls an den Rechner. Fällt die Feldregelung während der Messungen aus, werden über Gatter N5 sofort ein STOP-Befehl und nach der üblichen Wartezeit dann ein neuer START-Befehl ausgelöst, wenn die Feldregelung inzwischen wieder eingeregelt ist. Ist dies nicht der Fall, muß das Experiment von Hand erneut gestartet werden, nachdem die Störung beseitigt ist. Die automatische Kontrolle der Feldregelung kann wahlweise mit Schalter S2 abgeschaltet werden. Nicht enthalten sind in der Abbildung 69 die Spannungsversorgungen der IC's und die übliche Entkopplung der Speisespannungen mit einigen Tantal-Kondensatoren.



- IC 1 : SN 7474  
 IC 2, IC 4 : 1/2 SN 74123  
 IC 3 : SN 74121  
 N1 bis N4 : 1/6 SN 7406  
 N5 : 1/2 SN 7420  
 N6 bis N9 : 1/4 SN 7400  
 alle anderen :  
 Inverter : 1/6 SN 7404  
 C : 1000  $\mu$ F  
 P : 25 k $\Omega$   
 R1 bis R3 : 220  $\Omega$   
 alle anderen Widerstände: 10 k $\Omega$

Abb. 69

Schaltung der Kontrolleinheit aus Abbildung 10 zur Steuerung der kinetischen Messungen

## G.2. Sägezahnumsetzer zur Kopplung von Mittelwertrechner und ESR-Spektrometer für den externen Magnetfeldvorschub

Zur Anpassung des Sägezahns (0 bis +4 Volt) aus dem Mittelwertrechner Nicolet 1074 an den Feldsteuereingang des Varian Feld-Frequenz-Lock (-10 bis +10 Volt) dient die in Abbildung 70 dargestellte Schaltung eines Addierers (IC 1) mit nachgeschaltetem Verstärker (IC 2). P1 gestattet eine Verschiebung des Feldbereichs; P3 erlaubt die stufenlose Einstellung der Feldbreite, die im Varian FF-Lock nicht vorgesehen ist. Als Operationsverstärker wurden Standardtypen gewählt, da der gleiche Typ im Sägezahnausgang des Rechners verwendet wird. Die addierte Gleichspannung wird durch eine Referenzdiode (1N823) mit einem Temperaturkoeffizienten von 0.005% /K stabilisiert.

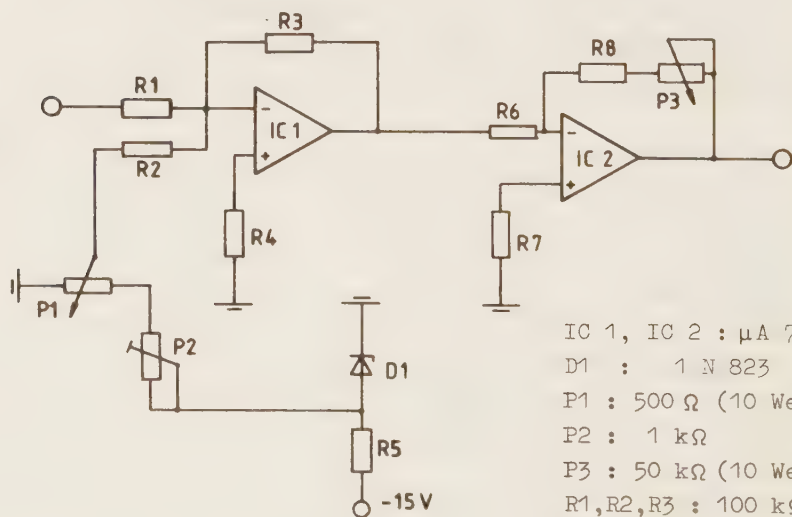


Abb. 70

Schaltung des Sägezahnumsetzers Sw aus Abbildung 9 zur Kopplung von Mittelwertrechner und ESR-Spektrometer

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} \cdot 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G                    | $A$ [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})} \cdot 10^{-3}$ | $A_S$ [G <sup>2</sup> ] |
|-------|-------|--------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|----------------------|-----------------------|------------------------------------------------------|-------------------------|
| [1b'  | 753   | 1604               | 3.75                                             | 419                               | $2^{-5}/2^{-6}$ | 0.74                                  | 3.49                    | $1.25 \cdot 10^{-4}$ | 7.31                  | 1.95                                                 | 14.04                   |
| 1b    | 1555  |                    | 7.75                                             | 701                               |                 | 1.52                                  | 5.84                    |                      | 12.1                  | (1.57)                                               |                         |
| [1a"  | 659   |                    | 3.34                                             | 2722                              |                 | 20.6                                  | 3.01                    | 1.25                 | 6.41                  | 1.92                                                 | 12.31                   |
| 1a    | 1263  | 1577               | 6.41                                             | 5506                              | $2^{-5}/2^{-1}$ | 39.4                                  | 6.08                    | 1.25                 | 12.96                 | 2.02                                                 | 12.44                   |
| [1a'  | 674   |                    | 3.42                                             | 3605                              |                 | 21.1                                  | 3.98                    | 1.25                 | 8.48                  | (2.48)                                               |                         |
| [1a"  | 664   |                    | 3.32                                             |                                   |                 | 1.3                                   |                         |                      |                       |                                                      |                         |
| 1a    | 1278  | 1600               | 6.39                                             | 353                               | $2^{-5}/2^{-5}$ | 2.5                                   | 6.22                    | 1.25                 | 13.05                 | 2.04                                                 | 12.53                   |
| [1a'  | 594   |                    | 2.97                                             | 195                               |                 | 1.2                                   | 3.43                    | 1.25                 | 7.21                  | (2.43)                                               |                         |

1 235 1

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 1 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal I  $H_m = 0.125$  Gauss. Die Klammern fassen Linien zusammen, die gemeinsam integriert wurden.

Tabelle G1

Konzentrationsbestimmung für das Radikal I bei  $-18^\circ \text{C}$  in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(ptp)}{(ptp)_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1$ (Kanal <sup>2</sup> ) | $s_1 / s_2$     | $\frac{(ptp)}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$ | G   | $A [G^2] \times 10^2$ | $\frac{A (ptp)_r G}{(ptp)} \times 10^{-3}$ | $A_S [G^2]$ |
|-------|-------|--------------------|---------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|--------------------------------|-------------|-----|-----------------------|--------------------------------------------|-------------|
| 3b    | 1084  | 1418               | 9.56                                  | 898                               | $2^{-5}/2^{-6}$ | 1.1                            | 7.77        | 8.0 | 28.8                  | 3.01                                       | 8.80        |
| 3b    | 1070  | "                  | 9.43                                  | 1958                              | $2^{-4}/2^{-6}$ | 2.1                            | 8.48        | 8.0 | 31.4                  | 3.33                                       | 9.60        |
| 3a    | 797   | 1378               | 7.23                                  | 1443                              | $2^{-4}/2^{-6}$ | 1.6                            | 6.20        | 8.0 | 23.6                  | 3.26                                       | 7.93        |
| 3a    | 730   | 1383               | 6.60                                  | 1250                              | $2^{-4}/2^{-6}$ | 1.4                            | 5.20        | 8.0 | 19.7                  | 2.99                                       | 6.62        |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 1 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal I  $H_m = 0.125$  Gauss.

$A_S$  wurde berechnet mit dem Verhältnis von Hoch- zu Tieffeld  $A_H/A_L = 1.1$ .

# Tabelle G2

Konzentrationsbestimmung für das Radikal I bei 21 °C in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

| Linie | (ptp) | $\frac{(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G                | $A$ [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})} \times 10^{-3}$ | $A_g$ [G <sup>2</sup> ] |
|-------|-------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|------------------|-----------------------|-------------------------------------------------------|-------------------------|
| [1b'  |       |                                                       |                                   |                 |                                       |                         | $\times 10^{-4}$ | $\times 10^2$         |                                                       |                         |
| 1b    | 804   | 5.43                                                  | 2565                              | $2^{-4}/2^{-2}$ | 25.0                                  | 10.78                   | 1.25             | 30.6                  | 2.65                                                  | 13.2                    |
| [1b"  |       |                                                       | 2750                              |                 |                                       |                         |                  |                       |                                                       |                         |
| [1b'  |       |                                                       | 2950                              | $2^{-4}/2^{-1}$ | 46.0                                  | 7.51                    | 1.25             | 21.1                  | 2.42                                                  | 10.9                    |
| 1b    | 735   | 4.92                                                  | 7810                              |                 |                                       |                         |                  |                       |                                                       |                         |
| [1b"  |       |                                                       | 3075                              |                 |                                       |                         |                  |                       |                                                       |                         |
| 1b    | 694   | 3.61                                                  | 1084                              | $2^{-4}/2^{-6}$ | 1.4                                   | 4.38                    | 1.6              | 9.57                  | 2.65                                                  | 8.77                    |
| 1b    | 652   | 3.47                                                  | 903                               | $2^{-4}/2^{-6}$ | 1.3                                   | 3.25                    | 1.6              | 7.27                  | 2.10                                                  | 6.67                    |
| 1a    | 594   | 3.07                                                  | 1403                              | $2^{-4}/2^{-5}$ | 2.3                                   | 2.82                    | 1.6              | 6.11                  | 1.99                                                  | 6.16                    |
| 1a    | 548   | 2.89                                                  | 5149                              | $2^{-3}/2^{-4}$ | 8.6                                   | 2.67                    | 1.6              | 5.92                  | 2.05                                                  | 5.97                    |
| 1a    | 489   | 2.64                                                  | 2726                              | $2^{-3}/2^{-5}$ | 3.8                                   | 2.65                    | 1.6              | 6.00                  | 2.27                                                  | 6.05                    |
| 1a    | 576   | 3.05                                                  | 2934                              | $2^{-3}/2^{-5}$ | 4.5                                   | 2.92                    | 1.6              | 6.51                  | 2.13                                                  | 6.56                    |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_m, r = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 1 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal I  $H_m = 0.125$  Gauss.  $A_g$  wurde berechnet mit dem Verhältnis von Hoch- zu Tieffeld  $A_H/A_L = 1.1$ .

Tabelle G3 Konzentrationsbestimmung für das Radikal I bei 25 °C in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1)

| Linie | $c_0 \times 10^5 [M]$ | $k_t \times 10^{-7} [M^{-1} \text{sec}^{-1}]$ | Linie | $c_0 \times 10^5 [M]$ | $k_t \times 10^{-7} [M^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------|-------|-----------------------|-----------------------------------------------|
| [ 3a  | 2.27                  | 10.1                                          | [ 1b  | 6.00                  | 5.81                                          |
| [ 3a  | 2.68                  | 11.5                                          | [ 1b  | 5.90                  | 6.19                                          |
| [ 3a  | 2.43                  | 9.34                                          | [ 1b  | 5.88                  | 5.68                                          |
| [ 3a  | 2.41                  | (8.25)                                        | [ 1b  | 6.00                  | 5.51                                          |
| [ 3a  | 2.49                  | 11.8                                          | [ 1b  | 6.04                  | 5.57                                          |
| [ 3a  | 2.47                  | (13.5)                                        | [ 1b  | 6.58                  | 5.71                                          |
| [ 3b  | 2.69                  | 10.3                                          | [ 1b  | 6.39                  | 6.13                                          |
| [ 3b  | 2.82                  | 10.2                                          | [ 1b  | 6.00                  | 5.65                                          |
| [ 3b  | 2.53                  | 10.5                                          | [ 1b  | 6.11                  | 5.86                                          |
| [ 3b  | 2.58                  | 10.9                                          | [ 1b  | 6.13                  | 5.89                                          |
| [ 3b  | 2.53                  | 10.4                                          | [ 1b  | 7.18                  | 3.39                                          |
| [ 3b  | 2.50                  | 10.7                                          | [ 1b  | 7.00                  | 3.66                                          |
| [ 3a  | 1.78                  | 11.8                                          | [ 1b  | 7.38                  | 3.38                                          |
| [ 3a  | 1.78                  | 12.1                                          | [ 1b  | 7.28                  | 3.44                                          |
| [ 3b  | 5.66                  | 9.15                                          | [ 1b  | 7.34                  | 3.58                                          |
| [ 3b  | 5.57                  | 8.89                                          | [ 1b  | 7.40                  | 3.54                                          |
| [ 3b  | 5.75                  | 8.31                                          |       |                       |                                               |
| [ 3b  | 5.77                  | 8.21                                          |       |                       |                                               |
| [ 3b  | 5.83                  | 8.18                                          |       |                       |                                               |
| [ 3b  | 5.65                  | 8.21                                          |       |                       |                                               |

Tabelle G4

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_t$  des 1-H-Pyridinylradikals in einer Lösung von 5 Vol% Pyridin in Propanol(-2)/Aceton (1:1); die Klammern fassen Ergebnisse zusammen, die zu einer Messung gehören.

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G   | $A[G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})} \times 10^{-3}$ | $A_G$ [G <sup>2</sup> ] |
|-------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|-----|----------|---------------------------------------------------------|-------------------------|
| 1a    | 443   | 1210               | 1.46                                                | 33410                             | $2^{-2}/2^{-5}$ | 6.9                                   | 4.41                    | 2.5 | 6.13     | 4.19                                                    | 47.1                    |
| 1a    | 358   | "                  | 1.18                                                | 57910                             | $2^{-2}/2^{-4}$ | 11.2                                  | 3.75                    | "   | 5.21     | 4.40                                                    | 40.0                    |
| 1a    | 405   | "                  | 1.34                                                | 43125                             | $2^{-2}/2^{-4}$ | 12.7                                  | 2.79                    | "   | 3.88     | 2.90                                                    | (29.8)                  |
| 1a    | 354   | 1175               | 1.21                                                | 44960                             | $2^{-3}/2^{-3}$ | 11.1                                  | 2.75                    | "   | 3.94     | 3.27                                                    | 30.3                    |
| 1a    | 441   | "                  | 1.50                                                | 33687                             | $2^{-2}/2^{-5}$ | 6.9                                   | 4.40                    | "   | 6.29     | 4.19                                                    | 48.3                    |
| 1a    | 383   | "                  | 1.30                                                | 25731                             | $2^{-4}/2^{-3}$ | 6.0                                   | 3.09                    | "   | 4.42     | 3.40                                                    | 33.9                    |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 0.4 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal II  $H_m = 0.125$  Gauss.  $A_G$  wurde ohne Korrekturen für unterschiedliche Intensitäten im Hoch- bzw. Tieffeldteil des Spektrums bestimmt.

Tabelle G5a

Konzentrationsbestimmung für das Radikal II bei  $-10^\circ \text{C}$  in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2)/Aceton (9:1)

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G   | $A$ [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})} \times 10^{-3}$ | $C_i$ [M] |
|-------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|-----|-----------------------|---------------------------------------------------------|-----------|
| 2a    | 405   |                    | 1.55                                                | 4006                              | $2^{-4}/2^{-3}$ | 6.33                                  | 2.20                    | 2.5 | 3.52                  | 2.27                                                    | 0.74      |
| 3a    | 434   | 1048               | 1.66                                                | 5300                              |                 | 6.78                                  | 2.90                    | "   | 4.66                  | 2.80                                                    | 0.91      |
| 2a    | 412   |                    | 1.57                                                | 4293                              | $2^{-2}/2^{-5}$ | 6.44                                  | 2.25                    | "   | 3.60                  | 2.29                                                    | 0.75      |
| 3a    | 398   | 1048               | 1.52                                                | 3545                              |                 | 6.22                                  | 1.86                    | "   | 2.97                  | 1.96                                                    | 0.64      |
| 2a    | 412   |                    | 1.57                                                | 12308                             | $2^{-2}/2^{-3}$ | 25.9                                  | 1.72                    | "   | 2.76                  | (1.75)                                                  |           |
| 3a    | 416   | 1048               | 1.59                                                | —                                 |                 |                                       |                         |     |                       |                                                         |           |
| 3b    | 247   |                    | 0.94                                                | 1440                              | $2^{-5}/2^{-3}$ | 1.93                                  | 1.43                    | "   | 2.30                  | (2.44)                                                  |           |
| 2b    | 230   | 1050               | 0.88                                                | 753                               |                 | 1.80                                  | 0.75                    | "   | 1.20                  | (1.37)                                                  |           |
| 3b    | 320   |                    | 1.22                                                | 2712                              | $2^{-5}/2^{-3}$ | 2.50                                  | 2.94                    | "   | 4.72                  | 3.87                                                    | 1.26      |
| 2b    | 270   | 1050               | 1.03                                                | 2740                              |                 | 2.11                                  | 2.97                    | "   | 4.76                  | 4.63                                                    | 1.51      |
| 3b    | 382   |                    | 1.46                                                | 9975                              | $2^{-3}/2^{-3}$ | 11.9                                  | 2.59                    | "   | 4.16                  | 2.85                                                    | 0.93      |
| 2b    | 275   | 1050               | 1.05                                                | —                                 |                 | 8.6                                   |                         |     |                       |                                                         |           |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 0.4 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal II  $H_m = 0.125$  Gauss. Die Eichfaktoren  $C_i$  wurden ohne Korrekturen für unterschiedliche Intensitäten im Hoch- bzw. Tieffeldteil des Spektrums bestimmt.

Tabelle G5b wie Tabelle G5a, jedoch bei einer Meßtemperatur von 28 °C

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} \cdot 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G   | $A$ [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r^G}{(\text{ptp})} \cdot 10^{-3}$ | $C_i$ [M] |
|-------|-------|--------------------|--------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|-----|-----------------------|--------------------------------------------------------|-----------|
| 1a    | 438   | 1738               | 1.01                                             | 37665                             | $2^{-4}/2^{-3}$ | 6.84                                  | 4.89                    | 2.5 | 4.73                  | 4.68                                                   | 1.40      |
| 1a    | 395   | "                  | 0.91                                             | 56580                             | $2^{-3}/2^{-3}$ | 12.3                                  | 3.67                    | "   | 3.55                  | 3.90                                                   | 1.16      |
| 1a    | 445   | "                  | 1.02                                             | 24396                             | $2^{-5}/2^{-3}$ | 3.5                                   | 6.39                    | "   | 6.18                  | 6.05                                                   | 1.81      |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 0.4 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal II  $H_m = 0.125$  Gauss. Die Eichfaktoren  $C_i$  wurden berechnet für ein Intensitätsverhältnis zwischen Hoch- und Tiefteildteil des Spektrums von  $A_H : A_L = 1,2$ .

Tabelle GGa

Konzentrationsbestimmung für das Radikal II bei -9 °C in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2)

| Linie | (ptp) | $\frac{(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})_r^G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1 [\text{Kanal}^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^{-1}]$ | G                    | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})} \times 10^{-3}$ | $C_i [M]$ |
|-------|-------|-------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------------------------|----------------|----------------------|-----------|-------------------------------------------------------|-----------|
| 2a    | 518   | 1.30                                                  | 8508                         | $2^{-4}/2^{-3}$ | 8.09                                  | 4.51           | $2.5 \times 10^{-4}$ | 4.77      | 3.67                                                  | 1.096     |
| 3a    | 553   | 1.39                                                  | 8478                         |                 | 8.64                                  | 4.49           |                      | 4.75      | 3.42                                                  | 1.020     |
| 1a    | 464   | 1.17                                                  | 25765                        | $2^{-3}/2^{-4}$ | 7.25                                  | 3.32           | 2.5                  | 3.51      | 3.00                                                  | 0.896     |
| 1a    | 485   | 1.24                                                  | 11850                        | $2^{-4}/2^{-4}$ | 3.79                                  | 3.05           | "                    | 3.27      | 2.63                                                  | 0.787     |
| 3b    | 396   | 1.00                                                  | 19855                        | $2^{-3}/2^{-4}$ | 6.19                                  | 2.50           | "                    | 2.65      | 2.65                                                  | 0.950     |
| 2b    | 356   | 0.90                                                  |                              |                 | 5.56                                  |                |                      |           |                                                       |           |
| 3b    | 378   | 0.95                                                  | 10728                        | $2^{-5}/2^{-3}$ | 2.95                                  | 2.70           | "                    | 2.84      | 3.00                                                  | 1.077     |
| 2b    | 395   | 0.99                                                  | 16123                        |                 | 3.09                                  | 4.06           |                      | (4.26)    | 4.32                                                  |           |
| 1b    | 328   | 0.83                                                  | 21635                        | $2^{-4}/2^{-3}$ | 5.13                                  | 2.77           | 2.5                  | 2.94      | 3.55                                                  | 1.270     |
| 1b    | 324   | 0.82                                                  | 19264                        | $2^{-3}/2^{-4}$ | 5.06                                  | 2.45           | "                    | 2.60      | 3.17                                                  | 1.136     |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 0.4 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal II  $H_m = 0.125$  Gauss. Die Eichfaktoren  $C_i$  wurden berechnet für ein Intensitätsverhältnis zwischen Hoch- und Tief- feldteil des Spektrums  $A_H : A_L = 1,2$ .

Tabelle G6b

Konzentrationsbestimmung für das Radikal II bei 15 °C in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2)

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$ | G<br>$\times 10^{-4}$ | $A [G^2] \times 10^2$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})} \times 10^{-3}$ | $C_i [M]$ |
|-------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------|-----------------------|---------------------------------------------------------|-----------|
| 2a    | 420   |                    | 1.39                                                | 20401                             | $2^{-2}/2^{-3}$ | 26.3                                  | 2.78        | 2.5                   | 3.86                  | 2.78                                                    | 0.91      |
| 3a    | 484   | 1210               | 1.60                                                | 24520                             |                 | 30.3                                  | 3.34        |                       | 4.64                  | 2.90                                                    | 0.95      |
| 2a    | 451   |                    | 1.49                                                | 12203                             | $2^{-3}/2^{-3}$ | 14.1                                  | 3.32        | 2.5                   | 4.61                  | 3.10                                                    | 1.01      |
| 3a    | 453   | 1210               | 1.50                                                | 9385                              |                 | 14.1                                  | 2.56        |                       | 3.55                  | 2.37                                                    | 0.77      |
| 2a    | 404   |                    | 1.34                                                | 15055                             | $2^{-2}/2^{-3}$ | 25.3                                  | 2.07        | 2.5                   | 2.87                  | 2.14                                                    | (0.70)    |
| 3a    | 428   | 1210               | 1.41                                                | 18965                             |                 | 26.8                                  | 2.61        |                       | 3.62                  | 2.57                                                    | 0.84      |
| 3b    | 343   |                    | 1.15                                                | 11255                             | $2^{-3}/2^{-3}$ | 10.7                                  | 2.90        | 2.5                   | 4.09                  | 3.56                                                    | 1.16      |
| 2b    | 325   | 1190               | 1.09                                                | 14580                             |                 | 10.2                                  | 3.75        |                       | 5.30                  | 4.86                                                    | 1.58      |
| 3b    | 337   |                    | 1.16                                                | 22868                             | $2^{-3}/2^{-3}$ | 10.5                                  | 6.22        | 2.5                   | 9.01                  | 3.88                                                    | 1.26      |
| 2b    | 285   | 1160               | 0.98                                                |                                   |                 | 8.9                                   |             |                       |                       | 4.58                                                    | 1.49      |
| 3b    | 264   |                    | 0.96                                                | 8620                              | $2^{-2}/2^{-4}$ | 8.3                                   | 2.31        | 2.5                   | 3.51                  | 3.68                                                    | 1.20      |
| 2b    | 279   | 1105               | 1.01                                                | 5388                              |                 | 8.7                                   | 1.44        |                       | 2.20                  | 2.18                                                    | (0.71)    |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 0.4 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal II  $H_m = 0.125$  Gauss. Die Eichfaktoren  $C_i$  wurde ohne Korrekturen für Intensitätsunterschiede bestimmt.

Tabelle G6c

Konzentrationsbestimmung für das Radikal II bei 28 °C in der Küvette(2)  
Zusammensetzung der Lösung: 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propanol(-2)

| Linie | $c_0 \times 10^5$ [M] | $k_t \times 10^{-6}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] | T [°C] |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|--------|
| [ 5a  | 1.17                  | 6.81                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.19                  | 7.10                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.18                  | 6.76                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.17                  | 7.44                                                      | 26     |
| [ 5a  | 0.94                  | 6.62                                                      | 26     |
| [ 5a  | 0.92                  | 9.00                                                      | 26     |
| [ 5b  | 1.12                  | 8.25                                                      | 15     |
| [ 5b  | 1.21                  | 6.96                                                      | 15     |
| [ 5a  | 1.15                  | 4.89                                                      | 15     |
| [ 5a  | 1.21                  | 5.31                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.42                  | 5.14                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.19                  | 4.73                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.57                  | 4.50                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.46                  | 4.53                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.53                  | 4.44                                                      | 15     |
| [ 5a  | 2.59                  | 4.42                                                      | 15     |
| [ 5a  | 1.20                  | 2.85                                                      | -9     |
| [ 5a  | 1.19                  | 3.13                                                      | -9     |
| [ 5a  | 1.16                  | 2.45                                                      | -9     |
| [ 5a  | 1.13                  | 2.63                                                      | -9     |
| [ 5a  | 2.54                  | 2.57                                                      | -9     |
| [ 5a  | 2.67                  | 2.61                                                      | -9     |
| [ 5a  | 2.33                  | 3.01                                                      | -9     |
| [ 5a  | 2.28                  | 3.48                                                      | -9     |

Tabelle G7

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_t$  des 1-H-4-Acetylpyridinylradikals in einer Lösung von 1 Vol% 4-Acetylpyridin in Propenol(-2); die Klammern fassen Ergebnisse einer Messung zusammen.

| Linie | $c_0 \times 10^5$ [M] | $k_t \times 10^{-6}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] | T [°C] |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|--------|
| [ 5a  | 1.67                  | 7.04                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.75                  | 8.08                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.88                  | 6.00                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.86                  | 7.15                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.70                  | 6.11                                                      | 26     |
| [ 5a  | 1.69                  | 6.64                                                      | 26     |
| [ 4a  | 1.98                  | 3.00                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.09                  | 4.27                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.53                  | 3.19                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.42                  | 3.07                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.75                  | 2.20                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.52                  | 3.01                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.75                  | 2.58                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.67                  | 2.58                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.86                  | 2.29                                                      | -10    |
| [ 4a  | 2.95                  | 2.70                                                      | -10    |

Tabelle G8

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_t$  des 1-H-4-Acetylpyridinylradikals in einer Lösung von 1 Vol% 4-Acetylpyridin und 10 Vol% Aceton in Propanol(-2); die Klammern fassen Ergebnisse einer Messung zusammen.

| Linie | $t_b$ [sec] | $k_1$ [sec <sup>-1</sup> ] | $T$ [°C] | Linie | $t_b$ [sec] | $k_1$ [sec <sup>-1</sup> ] | $T$ [°C] |
|-------|-------------|----------------------------|----------|-------|-------------|----------------------------|----------|
| a     | 1/4         | 2.79                       | 23       | [ a   | 1/2         | 1.00                       | -7       |
| [ a   | 1/2         | (3.36)                     | 23       | [ a   | "           | 0.71                       | -7       |
| a     | "           | 2.60                       | 23       | [ a   | 1/4         | (1.27)                     | -8       |
| a     | 1           | 2.31                       | 23       | [ a   | "           | 1.09                       | -8       |
| a     | 1/8         | 2.69                       | 20       | [ a   | 1           | 0.89                       | -8       |
| x     | 1/2         | 2.48                       | 20       | [ a   | "           | 0.90                       | -8       |
| a     | 1/4         | 1.85                       | 9        | [ b   | 1           | 0.93                       | -9       |
| [ a   | "           | 1.38                       | 9        | [ b   | "           | 0.87                       | -9       |
| [ a   | 1/4         | 1.84                       | 9        | [ b   | 1           | 0.84                       | -9       |
| [ a   | "           | 1.74                       | 9        | [ b   | "           | 0.86                       | -9       |
| [ a   | 1/2         | (3.07)                     | 9        | [ b   | 1/2         | 0.85                       | -9       |
| [ a   | "           | 2.12                       | 9        | [ b   | "           | (0.67)                     | -9       |
| [ a   | 1/8         | 1.64                       | 9        | [ a   | 1           | 0.47                       | -37      |
| [ a   | "           | (1.00)                     | 9        | [ a   | "           | 0.39                       | -37      |
| [ a   | 1/2         | (2.79)                     | 9        | [ a   | 1           | 0.49                       | -37      |
| [ a   | "           | 2.10                       | 9        | [ a   | "           | 0.45                       | -37      |
|       |             |                            |          | [ a   | 1/2         | (1.16)                     | -37      |
|       |             |                            |          | [ a   | "           | 0.56                       | -37      |
|       |             |                            |          | [ c   | 1           | 0.47                       | -37      |
|       |             |                            |          | [ c   | "           | 0.34                       | -37      |
|       |             |                            |          | c     | 1           | 0.44                       | -37      |
|       |             |                            |          | [ c   | 1           | 0.51                       | -37      |
|       |             |                            |          | [ c   | "           | 0.56                       | -37      |

Tabelle G9

Geschwindigkeitskonstante  $k_1$  und Belich-  
tungsdauer  $t_b$  für die Abreaktion von IIIa  
in Propanol(-2); durch Klammern zusammenge-  
fasste Daten wurden durch getrennte Auswer-  
tung von Anfangs- und Endteil erhalten.

| Linie | (ptp)<br>§ | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\tilde{M}_1 [\text{Kanal}^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$ | G<br>$\times 10^{-3}$ | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})} \times 10^{-4}$ | $C_{1f} [W]$<br>§§ |
|-------|------------|--------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------|-----------|---------------------------------------------------------|--------------------|
| lf    | 1520       | 2143               | 8.87                                                | 34245                          | $2^{-1}/2^{-6}$ | 23.7                                  | 76.37       | 8.0                   | 1.87      | 2.11                                                    |                    |
| hf    | 1153       | "                  | 6.72                                                | 40770                          | $2^{-1}/2^{-6}$ | 18.0                                  | 86.78       | "                     | 2.13      | 3.16                                                    | 0.238              |
| lf    | 1174       | 2150               | 6.83                                                | 30135                          | $2^{-1}/2^{-6}$ | 18.3                                  | 64.52       | "                     | 1.58      | 2.31                                                    |                    |
| hf    | 751        | "                  | 4.37                                                | 58973                          | $2^{-1}/2^{-5}$ | 23.5                                  | 62.95       | "                     | 1.54      | 3.52                                                    | 0.240              |
| lf    | 1222       | 2110               | 7.24                                                | 53491                          | $2^{-1}/2^{-5}$ | 38.2                                  | 58.53       | "                     | 1.46      | 2.01                                                    | (0.218)            |
| hf    | 819        | "                  | 4.85                                                | 58959                          | $2^{-1}/2^{-5}$ | 25.6                                  | 61.95       | "                     | 1.54      | 3.18                                                    |                    |
| lf    | 1216       | "                  | 7.20                                                | 33444                          | $2^{-1}/2^{-6}$ | 19.0                                  | 71.64       | "                     | 1.78      | 2.48                                                    |                    |
| hf    | 825        | "                  | 4.88                                                | 29360                          | $2^{-1}/2^{-6}$ | 12.9                                  | 61.76       | "                     | 1.54      | 3.15                                                    | 0.243              |

§ (ptp)-Intensität der vierten Linie von außen

§§ Berechnet aus der Absorptionsintensität des gesamten Spektrums  $A_g^r = \frac{A_{lf} + A_{hf}}{2} \frac{192}{8}$

für die vierte Linie von außen im Tieffeldteil

Das Rubinsignal wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war 2 mWatt, die Modulationsamplitude für das Radikal IIIa  $H_m = 0.125$  Gauss.

Tabelle G10

Messungen zur Konzentrationsbestimmung für Radikal IIIa in der Küvette(3)

Integriert wurden die sechs Außenlinien abwechselnd bei tiefem (lf) und bei hohem (hf) Feld des Spektrums von 16 mM Isonicotinsäure in Propanol(-2)/Wasser (1:1) bei 22 bis 25 °C.

| $c_{\text{HCl}}$<br>[mM] | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} \times 10^5$ | $\bar{M}_1 [\text{Kanal}^2]$ | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2] \times 10^{-3}$ | G    | $H_m [G]$ | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r^G}{(\text{ptp})} \times 10^{-6}$ | $\bar{C}_i [M]$ |
|--------------------------|-------|--------------------|---------------------------------------------------|------------------------------|-----------------|---------------------------------------|----------------------------|------|-----------|-----------|---------------------------------------------------------|-----------------|
| 5                        | 1900  | 3234               | 4.70                                              | 120100                       | $2^{-2}/2^{-8}$ | 1.86                                  | 7.34                       | 1.25 | 0.2       | 47.63     | 1.01                                                    | 0.445           |
| 5                        | 1790  | 3291               | 4.35                                              | 118550                       | $2^{-3}/2^{-7}$ | 1.75                                  | 7.26                       | "    | "         | 46.31     | 1.06                                                    | 0.486           |
| 5                        | 1550  | "                  | 3.77                                              | 102804                       | $2^{-2}/2^{-8}$ | 1.51                                  | 6.28                       | "    | "         | 40.06     | 1.06                                                    | 0.467           |
| 10                       | 1412  | 4100               | 3.44                                              | 101817                       | $2^{-2}/2^{-9}$ | 0.69                                  | 14.2                       | 1.0  | .63       | 28.87     | 0.839                                                   | 0.369           |
| 10                       | 1409  | "                  | 3.44                                              | 101920                       | $2^{-2}/2^{-9}$ | 0.69                                  | 14.2                       | "    | "         | 28.84     | 0.838                                                   | 0.368           |
| 10                       | 1423  | 4063               | 3.50                                              | 100564                       | $2^{-2}/2^{-9}$ | 0.69                                  | 14.0                       | "    | "         | 28.73     | 0.821                                                   | 0.361           |
| 50                       | 740   | 6418               | 0.721                                             | 37062                        | $2^{-2}/2^{10}$ | 0.36                                  | 10.4                       | 1.6  | .63       | 8.40      | 1.17                                                    | 0.512           |
| 50                       | 747   | 6455               | 0.723                                             | 35355                        | $2^{-2}/2^{10}$ | 0.36                                  | 9.9                        | "    | "         | 7.95      | 1.10                                                    | 0.483           |
| 100                      | 665   | 5908               | 0.352                                             | 60733                        | $2^{-3}/2^{-8}$ | 0.65                                  | 8.8                        | 3.2  | .50       | 4.89      | 1.39                                                    | 0.610           |
| 100                      | 650   | 5733               | 0.354                                             | 61650                        | $2^{-2}/2^{-9}$ | 0.63                                  | 8.9                        | "    | "         | 5.12      | 1.45                                                    | 0.635           |

Das Rubinsignal wurde mit einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss aufgenommen und auf eine Verstärkung  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$  normiert.

Tabelle G11

Messungen zur Konzentrationsbestimmung für Radikal IIIa in der Küvette(3)  
Die Spektren der Lösungen mit 16 mM Isonicotinsäure und der angegebenen HCl-Konzentration in Propanol(-2)/Wasser (1:1) wurden geschlossen integriert bei Temperaturen von 22 bis 25 °C.  
Die Eichfaktoren  $C_i$  gelten für die in den Abb. 34 bis 37 gekennzeichneten Meßlinien.

| Linie | (ptp)             | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} \cdot 10^3$ | $\tilde{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ] | G   | A [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})} \cdot 10^{-4}$ | $C_i$ [M]           |
|-------|-------------------|--------------------|--------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------------------|-----|---------------------|------------------------------------------------------|---------------------|
| Sp.   | 2995 <sup>□</sup> | 1460               | 1.03                                             | 83600                               | $2^{-1}/2^{-6}$ | 23.4                                  | 625                     | 2.0 | 89.84               | 8.72                                                 | 0.0383              |
| Sp.   | 2692 <sup>□</sup> | 1490               | 0.90                                             | 67990                               | $2^{-1}/2^{-6}$ | 21.0                                  | 511                     | "   | 72.04               | 8.00                                                 | 0.0352              |
| lf    | 1458 <sup>○</sup> | 1460               | 0.31                                             | 50930                               | $2^{-2}/2^{-5}$ | 11.4                                  | 27.1                    | 3.2 | 2.44                | 0.79                                                 |                     |
| lf    | 1459 <sup>○</sup> | "                  | 0.31                                             | 52417                               | $2^{-1}/2^{-6}$ | 11.4                                  | 29.6                    | "   | $A_S=58.6$          | 6.21                                                 | 0.0273 <sup>○</sup> |
| hf    | 963 <sup>○</sup>  | "                  | 0.21                                             | 48800                               | $2^{-2}/2^{-5}$ | 7.5                                   | 25.7                    | "   | $A_S=63.9$          | 6.77                                                 | 0.0297 <sup>○</sup> |
| hf    | 972 <sup>○</sup>  | "                  | 0.21                                             | 53405                               | $2^{-2}/2^{-5}$ | 7.6                                   | 29.6                    | "   | $A_S=55.4$          | 5.70                                                 | 0.0250 <sup>○</sup> |
|       |                   |                    |                                                  |                                     |                 |                                       |                         |     | 2.66                | 1.28                                                 |                     |
|       |                   |                    |                                                  |                                     |                 |                                       |                         |     | $A_S=63.8$          | 6.50                                                 | 0.0286 <sup>○</sup> |

□ Intensität der Meßlinie (s. Abb. 38a)

○ Intensität der Mittellinie des Triplets

◊ bezogen auf die Meßlinie

Das Rubinsignal wurde mit der Modulation  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss bei der Verstärkung  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$  registriert; die Mikrowellenleistung war 1 mWatt, die Modulationsamplitude  $H_m = 0.125$  Gauss.

Tabelle G12 Konzentrationsbestimmung für das Radikal IIIb bei Raumtemperatur in der Küvette (3) Zusammensetzung der Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 20 mM NaOH in Propanol(-2)/Wasser (1:1) Integriert wurde das gesamte Spektrum (Sp.) oder die äußeren Triplets (lf bzw. hf).

| Linie | (ptp)<br>§ | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G}$<br>$\times 10^5$ | $\tilde{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$     | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$ | G<br>$\times 10^{-4}$ | $AlG^2$ | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptp})}$<br>$\times 10^{-4}$ | SS<br>$C_{\text{Meßl.}}$<br>[M] |
|-------|------------|--------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|-----------------|---------------------------------------|-------------|-----------------------|---------|------------------------------------------------------------|---------------------------------|
| lf    | 672        | 1490               | 3.61                                                     | 49650                               | $2^{-2}/2^{-6}$ | 5.25                                  | 58.26       | 1.25                  | 1.314   | 3.64                                                       | 0.128                           |
| lf    | 735        | "                  | 3.95                                                     | 51339                               | $2^{-2}/2^{-6}$ | 5.74                                  | 58.23       | "                     | 1.313   | 3.33                                                       | 0.117                           |
| hf    | 555        | 1485               | 2.99                                                     | 44225                               | $2^{-1}/2^{-7}$ | 4.34                                  | 50.55       | "                     | 1.144   | 3.83                                                       | 0.114                           |
| hf    | 555        | "                  | 2.99                                                     | 53000                               | $2^{-2}/2^{-6}$ | 4.34                                  | 56.19       | "                     | 1.271   | 4.25                                                       | 0.127                           |
| lf    | 686        | 1490               | 3.68                                                     | 51522                               | $2^{-2}/2^{-6}$ | 5.36                                  | 55.92       | "                     | 1.261   | 3.43                                                       | 0.120                           |
| lf    | 760        | "                  | 4.08                                                     | 53280                               | $2^{-3}/2^{-5}$ | 5.94                                  | 55.38       | "                     | 1.249   | 3.06                                                       | 0.108                           |
| lf    | 698        | "                  | 3.75                                                     | 55474                               | $2^{-1}/2^{-7}$ | 5.45                                  | 64.13       | "                     | 1.446   | 3.86                                                       | 0.136                           |
| lf    | 660        | "                  | 3.54                                                     | 43500                               | $2^{-2}/2^{-6}$ | 5.16                                  | 47.99       | "                     | 1.082   | 3.05                                                       | 0.107                           |

Das Rubinsignal wurde mit der Modulation  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss bei einer Verstärkung  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$  aufgenommen; die Mikrowellenleistung war 1 mWatt, die Modulationsamplitude  $H_m = 0.125$  Gauss.

§ Intensität der mittleren Linie des Triplets

SS Berechnet mit dem Intensitätsverhältnis  $(\text{ptp})_{lf} : (\text{ptp})_{hf} : (\text{ptp})_{\text{Meßl.}} = 1 : 0.85 : 3$

Tabelle G13

Konzentrationsbestimmung für das Radikal IIb bei Raumtemperatur in der Küvette(3)  
Zusammensetzung der Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 0.1 M NaOH in Propanol(-2)/Wasser (1:1);  
Integriert wurden die äußeren Triplets bei hohem (hf) oder bei tiefem (lf) Feld.

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r} G$<br>$\times 10^5$ | $\tilde{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$      | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$<br>$\times 10^{-4}$ | G   | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})}$<br>$\times 10^{-6}$ | $\frac{1}{G_i} [M]$ |
|-------|-------|--------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------|-----|-----------|--------------------------------------------------------------|---------------------|
| Sp.   | 813   | 5693               | 1.43                                                     | 42571                               | $2^{-3}/2^{-10}$ | 0.20                                  | 3.00                            | 1.0 | 13.84     | 0.97                                                         | 0.425               |
| Sp.   | 770   | 5711               | 1.35                                                     | 38198                               | $2^{-3}/2^{-10}$ | 0.19                                  | 2.97                            | 1.0 | 13.64     | 1.01                                                         | 0.414               |

Das Rubinsignal wurde mit einer Modulationsamplitude von  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss aufgenommen und auf eine Verstärkung von  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$  normiert; die Mikrowellenleistung war 15 mWatt, die Modulationsamplitude  $H_m = 2.0$  Gauss.

Tabelle G14

Konzentrationsbestimmung für das Radikal IIb bei 24 °C in der Küvette(3)  
Zusammensetzung der Lösung: 16 mM Isonicotinsäure und 0.5 M NaOH in Propanol(-2)/Wasser (1:1);  
Integriert wurde das gesamte Spektrum.

| $c_{\text{HCl}}$ [mM] | $c_0 \times 10^5$ [M] | $k_2 \times 10^{-5}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] | $c_{\text{HCl}}$ [mM] | $c_0 \times 10^5$ [M] | $k_2 \times 10^{-5}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] |
|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| [ — ]                 | 1.80                  | 5.49                                                      | [ 10 ]                | 1.08                  | 19.6                                                      |
|                       | 1.71                  | 5.91                                                      | [ 10 ]                | 0.76                  | 19.8                                                      |
| [ — ]                 | 1.85                  | 5.03                                                      | [ 10 ]                | 1.02                  | 19.9                                                      |
|                       | 1.82                  | 4.97                                                      | [ 10 ]                | 0.99                  | 20.8                                                      |
| [ — ]                 | 1.65                  | 4.92                                                      | [ 10 ]                | 1.08                  | 15.1                                                      |
|                       | 1.70                  | 5.67                                                      | [ 10 ]                | 1.05                  | 14.3                                                      |
| [ 5 ]                 | 1.47                  | 12.2                                                      | [ 50 ]                | 0.253                 | 142                                                       |
| [ 5 ]                 | 1.37                  | 11.0                                                      | [ 50 ]                | 0.248                 | 135                                                       |
| [ 5 ]                 | 1.42                  | 12.4                                                      | [ 50 ]                | 0.263                 | 136                                                       |
| [ 5 ]                 | 1.36                  | 11.6                                                      | [ 50 ]                | 0.251                 | 129                                                       |
| [ 5 ]                 | 1.35                  | 12.5                                                      | [ 50 ]                | 0.228                 | (189)                                                     |
| [ 5 ]                 | 1.30                  | 11.5                                                      | [ 50 ]                | 0.210                 | 160                                                       |
| [ 10 ]                | 0.97                  | 25.8                                                      | [ 100 ]               | 0.109                 | (747)                                                     |
| [ 10 ]                | 0.97                  | 26.5                                                      | [ 100 ]               | 0.126                 | 581                                                       |
| [ 10 ]                | 1.08                  | 23.1                                                      | [ 100 ]               | 0.119                 | 582                                                       |
| [ 10 ]                | 1.07                  | 19.2                                                      | [ 100 ]               | 0.120                 | 516                                                       |
|                       |                       |                                                           | [ 100 ]               | 0.115                 | 669                                                       |
|                       |                       |                                                           | [ 100 ]               | 0.120                 | 568                                                       |

Tabelle G15

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_2$  für das Radikal IIIa bei 24 °C in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 16 mM Isonicotinsäure und der angegebenen Menge Salzsäure. Die Klammern fassen Ergebnisse von zwei gleichzeitig aufgenommenen Abklingkurven zusammen.

| $c_{\text{NaOH}} [\text{mM}]$ | $c_0 \times 10^5 [\text{M}]$ | $k_2 \times 10^{-5} [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|-------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------|
| 20                            | 3.35                         | 3.97                                                 |
| 20                            | 2.61                         | 4.10                                                 |
| 20                            | 2.45                         | 4.28                                                 |
| [100                          | 1.40                         | (15.2)                                               |
| 100                           | 1.32                         | 20.2                                                 |
| [100                          | 1.30                         | 18.2                                                 |
| 100                           | 1.30                         | 17.0                                                 |
| [100                          | 1.53                         | 23.8                                                 |
| 100                           | 1.61                         | 22.1                                                 |
| [100                          | 1.40                         | 17.4                                                 |
| 100                           | 1.29                         | 18.3                                                 |
| [100                          | 1.34                         | 21.2                                                 |
| 100                           | 1.30                         | (15.4)                                               |
| [100                          | 1.31                         | 20.9                                                 |
| 100                           | 1.30                         | 20.1                                                 |
| [500                          | 0.688                        | 138                                                  |
| 500                           | 0.648                        | 151                                                  |
| [500                          | 0.706                        | 146                                                  |
| 500                           | 0.609                        | 160                                                  |
| [500                          | 0.658                        | 155                                                  |
| 500                           | 0.668                        | 142                                                  |

Tabelle G16

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_2$  für das Anionradikal IIb bei 24 °C in Propanol(-2)/Wasser (1:1) mit 16 mM Isonicotinsäure und der angegebenen Basenkonzentration. Die Klammern fassen Ergebnisse von zwei gleichzeitig aufgenommenen Abklingkurven zusammen.

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r G} \times 10^5$ | $\bar{M}_1 [\text{Kanal}^2]$ | $s_1 / s_2$                      | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2]$ | G   | $H_m [G]$ | $A [G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptp})} \times 10^{-4}$ |
|-------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------|------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|-------------|-----|-----------|-----------|---------------------------------------------------------|
| - A   | 1213  | 3436               | 11.03                                               | 42325                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 19.0                                  | 190         | 3.2 | 0.32      | 3.64      | 3.30                                                    |
| - A   | 1265  | "                  | 11.51                                               | 44240                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 19.8                                  | 207         | "   | "         | 3.95      | 3.43                                                    |
| - B   | 1084  | 3476               | 9.75                                                | 34875                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 16.9                                  | 165         | "   | "         | 3.11      | 3.19                                                    |
| - B   | 1083  | "                  | 9.74                                                | 36375                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 16.9                                  | 155         | "   | "         | 2.93      | 3.01                                                    |
| - C   | 1494  | 3421               | 13.6                                                | 51790                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 23.3                                  | 242         | "   | "         | 4.65      | 3.41                                                    |
| - C   | 1494  | "                  | 13.6                                                | 51925                        | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-5</sup> | 23.3                                  | 243         | "   | "         | 4.66      | 3.43                                                    |

- Aufnahme der Linie in Richtung zunehmender Feldstärke
- Aufnahme der Linie in Richtung abnehmender Feldstärke

Der Rubin wurde bei einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss mit der Verstärkung  $G_r = 1.6 \cdot 10^4$  aufgenommen; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 3 mWatt.

Tabelle G17

Eichmessungen für das  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikal in der Küvette(1) bei 24 °C  
Integriert wurden die Linien A, B und C (s. Abb. 57); die Lösung hatte folgende Zusammensetzung: 85.5 Vol% Propanol(-2), 9.5% Aceton und 5% HCl (37%ig in Wasser).

| Linie | $c_0 \times 10^6$ [M] | $k_t \times 10^{-8}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] |
|-------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| A     | 3.81                  | 4.66                                                      |
| A     | 3.39                  | 4.82                                                      |
| A     | 1.67                  | 4.36                                                      |
| B     | 1.47                  | 5.32                                                      |
| B     | 1.37                  | 5.22                                                      |
| B     | 1.40                  | 4.71                                                      |
| B     | 2.90                  | 5.19                                                      |
| C     | 2.94                  | 5.13                                                      |
| C     | 1.00                  | 5.48                                                      |
| C     | 2.97                  | 5.72                                                      |
| C     | 0.92                  | 6.34                                                      |
| C     | 1.35                  | 5.93                                                      |

Tabelle G18

Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationsgeschwindigkeitskonstante  $k_t$  des  $\alpha$ -Hydroxyisopropylradikals bei 24 °C in einer Mischung von 85.5% Propanol(-2), 9.5% Aceton und 5% HCl (37%ig in H<sub>2</sub>O)

| Linie | $v$ [cm/sec] | $c_0 \times 10^6$ [M] | $k_2 \times 10^{-7}$ [M <sup>-1</sup> sec <sup>-1</sup> ] |
|-------|--------------|-----------------------|-----------------------------------------------------------|
| 4b    | 0.29         | 4.43                  | 7.66                                                      |
| 4b    | 0.29         | 5.42                  | 6.86                                                      |
| 4b    | 0.29         | 2.45                  | 8.70                                                      |
| 3b    | 0.42         | 4.42                  | 7.69                                                      |
| 3b    | 0.42         | 4.35                  | 10.4                                                      |
| 3b    | 0.42         | 3.89                  | 10.9                                                      |
| 3a    | 0.32         | 4.74                  | 4.46                                                      |
| 3a    | 0.17         | 4.96                  | 4.45                                                      |
| 3a    | 0.02         | 3.25                  | 6.83                                                      |

Tabelle G20

Strömungsgeschwindigkeit  $v$ , Anfangskonzentration  $c_0$  und Terminationskonstante  $k_2$  für das Radikal VI bei 21 °C in einer Lösung von 0.1 M Imidazol in 85.5% Propanol(-2), 9.5% Aceton und 5% HCl (37%ig in H<sub>2</sub>O)

| Linie | (ptp) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptp})}{(\text{ptp})_r \cdot G} \times 10^5$ | $\tilde{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$                      | $\frac{(\text{ptp})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1 [G^2] \times 10^{-2}$ | G $\times 10^{-4}$ | H <sub>m</sub> [G] | A [G <sup>2</sup> ] | $\frac{A(\text{ptp})_r \cdot G}{(\text{ptp})} \times 10^{-4}$ |
|-------|-------|--------------------|-----------------------------------------------------------|-------------------------------------|----------------------------------|---------------------------------------|----------------------------|--------------------|--------------------|---------------------|---------------------------------------------------------------|
| - 2b  | 1564  | 2402               | 6.51                                                      | 55835                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 12.2                                  | 5.49                       | 1.0                | 0.5                | 3.07                | 4.72                                                          |
| - 2b  | 1508  | "                  | 6.28                                                      | 52750                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 11.8                                  | 5.18                       | "                  | "                  | 2.90                | 4.62                                                          |
| - 4b  | 1408  | 2469               | 5.70                                                      | 50880                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 11.0                                  | 5.02                       | "                  | "                  | 2.73                | 4.79                                                          |
| - 4b  | 1540  | "                  | 6.24                                                      | 53440                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 12.0                                  | 5.16                       | "                  | "                  | 2.81                | 4.50                                                          |
| - 5b  | 673   | 2455               | 2.74                                                      | 32272                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 5.3                                   | 3.11                       | "                  | "                  | 1.71                | 6.24                                                          |
| - 5b  | 652   | "                  | 2.65                                                      | 27995                               | 2 <sup>-2</sup> /2 <sup>-6</sup> | 5.1                                   | 2.70                       | "                  | "                  | 1.48                | 5.58                                                          |

- Aufnahme der Linie mit zunehmender Feldstärke
- Aufnahme der Linie mit abnehmender Feldstärke

Der Rubin wurde bei einer Modulationsamplitude  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss mit der Verstärkung  $G_r = 1.6 \cdot 10^4$  aufgenommen; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 2 mWatt.

Tabelle G19

Eichmessungen für das Imidazolylnradikal VI bei 24 °C in der Küvette(1)  
Zusammensetzung der Lösung: 0.1 M Imidazol in 85.5 Vol% Propanol(-2), 9.5% Aceton und 5% HCl (37%ig) in H<sub>2</sub>O

| T (°C) | (ptz) | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptz})}{(\text{ptp})_r} G$<br>$\times 10^5$ | $\tilde{M}_1$ [Kanal <sup>2</sup> ] | $s_1 / s_2$      | $\frac{(\text{ptz})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G <sup>2</sup> ]<br>$\times 10^{-5}$ | G<br>$\times 10^{-3}$ | $A[G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r G}{(\text{ptz})}$<br>$\times 10^{-7}$ | $\overline{C}_1$ [M] |
|--------|-------|--------------------|----------------------------------------------------------|-------------------------------------|------------------|---------------------------------------|---------------------------------------------|-----------------------|----------|--------------------------------------------------------------|----------------------|
| 22     | 740   | 3141               | 3.74                                                     | 63815                               | $2^{-3}/2^{-8}$  | 0.72                                  | 1.65                                        | 6.3                   | 438      | 1.17                                                         | 4.97                 |
| 22     | 1440  | 2938               | 3.92                                                     | 66994                               | $2^{-3}/2^{-9}$  | 0.35                                  | 3.45                                        | 12.5                  | 493      | 1.26                                                         | 5.33                 |
| 0      | 795   | 3475               | 3.63                                                     | 40183                               | $2^{-2}/2^{-10}$ | 0.39                                  | 2.07                                        | 6.3                   | 497      | 1.37                                                         | 5.81                 |
| -14    | 715   | 3817               | 2.97                                                     | 48094                               | $2^{-4}/2^{-8}$  | 0.35                                  | 2.48                                        | 6.3                   | 542      | 1.82                                                         | 7.73                 |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 5 mWatt. Die Modulationsamplitude betrug  $H_m = 1$  Gauss. Die Meßlinie i ist die in Abb. 61 durch einen Pfeil gekennzeichnete Linie.

Tabelle G21

Konzentrationsbestimmung für das Coffeinylnradikal bei verschiedenen Temperaturen in der Küvette(2); Zusammensetzung der Lösung: 31 mM Coffein, 10 Vol% Aceton und 0.66 M HClO<sub>4</sub> in Propanol(-2).

| $[\text{HClO}_4]$<br>[M] | (ptz)             | (ptp) <sub>r</sub> | $\frac{(\text{ptz})}{(\text{ptp})_r} \cdot 10^5$ | $\bar{M}_1$ [Kanal $^2$ ] | $s_1 / s_2$      | $\frac{(\text{ptz})}{(s_1 s_2)^{-1}}$ | $M_1$ [G $^2$ ]<br>$\times 10^{-5}$ | G<br>$\times 10^{-4}$ | $A[G^2]$ | $\frac{A(\text{ptp})_r}{(\text{ptz})} \cdot 10^{-7}$ | $\bar{C}_i$ [M] |
|--------------------------|-------------------|--------------------|--------------------------------------------------|---------------------------|------------------|---------------------------------------|-------------------------------------|-----------------------|----------|------------------------------------------------------|-----------------|
| 0.11                     | 928               | 3943               | 1.18                                             | 54957                     | $2^{-5}/2^{-7}$  | 0.45                                  | 2.84                                | 2.0                   | 189.1    | 1.61                                                 | 6.80            |
| 0.11                     | 850               | 4000               | 1.33                                             | 54106                     | $2^{-4}/2^{-8}$  | 0.42                                  | 2.81                                | 1.6                   | 230.8    | 1.74                                                 | 7.37            |
| 0.22                     | 690               | 3596               | 1.92                                             | 64433                     | $2^{-4}/2^{-7}$  | 0.67                                  | 1.68                                | 1.0                   | 244.6    | 1.27                                                 | 5.40            |
| 0.44                     | 820               | 3725               | 2.75                                             | 38943                     | $2^{-4}/2^{-8}$  | 0.40                                  | 2.03                                | 0.8                   | 357.5    | 1.30                                                 | 5.51            |
| 0.44                     | 835               | "                  | 2.80                                             | 41338                     | $2^{-2}/2^{-10}$ | 0.41                                  | 2.14                                | 0.8                   | 377.0    | 1.35                                                 | 5.71            |
| 0.66                     | siehe Tabelle G21 |                    |                                                  |                           |                  |                                       |                                     |                       |          |                                                      |                 |
| 1.10                     | 1550              | 2896               | 5.35                                             | 67929                     | $2^{-3}/2^{-9}$  | 0.38                                  | 3.53                                | 1.0                   | 640.7    | 1.20                                                 | 5.08            |
| 1.10                     | 775               | "                  | 5.35                                             | 34144                     | $2^{-4}/2^{-8}$  | 0.38                                  | 1.77                                | 0.5                   | 640.1    | 1.20                                                 | 5.07            |

Der Rubin wurde vermessen mit  $H_{m,r} = 6.3$  Gauss und  $G_r = 1.25 \cdot 10^4$ ; die Mikrowellenleistung war bei allen Messungen 5 mWatt, die Modulationsamplitude  $H_m = 1$  Gauss.

Die Meßlinie i ist die in Abb. 61 durch einen Pfeil gekennzeichnete Linie.

#### Tabelle G22

Konzentrationsbestimmung für das Coffeinylnradikal bei unterschiedlichen Konzentrationen von Perchlorsäure in der Küvette(2); Zusammensetzung der Lösung: 31 mM Coffein, 10 Vol% Aceton und die angegebene Menge  $\text{HClO}_4$  in Propanol(-2); Meßtemperatur 21 bis 23 °C.

| $T [^{\circ}\text{C}]$ | $c_0 \times 10^4 \text{ [M]}$ | $k_0 \times 10^{-4} \text{ [M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|------------------------|-------------------------------|-------------------------------------------------------|
| 22                     | 2.01                          | 1.05                                                  |
| 22                     | 1.88                          | 1.13                                                  |
| 22                     | 1.86                          | 1.09                                                  |
| 22                     | 1.78                          | 0.93                                                  |
| 22                     | 2.02                          | 0.98                                                  |
| 22                     | 2.04                          | 1.20                                                  |
| 22                     | 1.94                          | 1.31                                                  |
| 22                     | 1.93                          | 1.06                                                  |
| 22                     | 2.15                          | 1.13                                                  |
| 22 (§)                 | 2.25                          | 0.92                                                  |
| 22 (§)                 | 2.26                          | 1.00                                                  |
| 22 (§)                 | 2.96                          | 1.00                                                  |
| 22 (§)                 | 2.88                          | 0.81                                                  |
| 22 (§)                 | 2.92                          | 0.80                                                  |
| 0                      | 1.39                          | 0.359                                                 |
| 0                      | 1.35                          | 0.474                                                 |
| 0                      | 1.25                          | 0.346                                                 |
| 0                      | 0.70                          | 0.487                                                 |
| 0                      | 0.71                          | 0.274                                                 |
| -15                    | 2.44                          | 0.121                                                 |
| -15                    | 2.41                          | 0.148                                                 |
| -15                    | 2.09                          | 0.162                                                 |
| -15                    | 2.30                          | 0.113                                                 |
| -15                    | 1.74                          | 0.130                                                 |
| -15                    | 1.85                          | 0.174                                                 |

(§) Diese Messungen wurden nicht an der bei allen anderen Abklingkurven benutzten Meßlinie durchgeführt.

#### Tabelle G23

Anfangskonzentration  $c_0$  zu Beginn der Dunkelperiode und beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_0$  für das Coffeinylnradikal bei einer Perchlorsäurekonzentration von 0.66 M

| $c_{\text{HClO}_4} [\text{M}]$ | $c_o \times 10^4 [\text{M}]$ | $k_o \times 10^{-4} [\text{M}^{-1} \text{sec}^{-1}]$ |
|--------------------------------|------------------------------|------------------------------------------------------|
| 0.11                           | 0.76                         | (10.2)                                               |
| "                              | 0.68                         | 7.72                                                 |
| "                              | 0.73                         | 9.05                                                 |
| "                              | 0.75                         | 6.50                                                 |
| "                              | 0.80                         | (10.1)                                               |
| "                              | 0.63                         | 7.71                                                 |
| "                              | 0.56                         | 6.47                                                 |
| 0.22                           | 0.92                         | 3.39                                                 |
| "                              | 0.91                         | 3.38                                                 |
| "                              | 1.01                         | 3.30                                                 |
| "                              | 1.07                         | 3.58                                                 |
| "                              | 1.03                         | 3.62                                                 |
| "                              | 0.95                         | 3.46                                                 |
| 0.44                           | 1.43                         | 1.75                                                 |
| "                              | 1.40                         | 2.57                                                 |
| "                              | 1.46                         | 2.51                                                 |
| "                              | 1.60                         | 1.59                                                 |
| "                              | 1.38                         | 1.54                                                 |
| "                              | 1.60                         | 1.55                                                 |
| 1.10                           | 2.68                         | 0.440                                                |
| "                              | 2.82                         | 0.406                                                |
| "                              | 2.76                         | 0.428                                                |
| "                              | 2.66                         | 0.446                                                |
| "                              | 2.51                         | 0.463                                                |
| "                              | 2.83                         | 0.437                                                |

Tabelle G24

Anfangskonzentration  $c_o$  zu Beginn der Dunkelperiode und beobachtete Geschwindigkeitskonstante  $k_o$  für das Coffeinylnradikal bei 21 bis 23 °C und den angegebenen Perchlorsäurekonzentrationen

H. Literaturverzeichnis

=====

- 1) C.L.Talcott, R.J.Myers Mol.Phys. 12,549 (1967)
- 2) A.R.Buick, T.J.Kemp, G.T.Neal, T.J.Stone  
J.Chem.Soc.(A) 1609 (1969)
- 3) J.Chaudhuri, S.Kume, J.Jagur-Grodzinski, M.Szwarc  
J.Am.Chem.Soc. 90,6421 (1968)
- 4) M.Itoh, S.Nagakura J.Am.Chem.Soc. 89,3959 (1967)
- 5) E.M.Kosower, A.Teuerstein, A.J.Swallow  
J.Am.Chem.Soc. 95,6127 (1973)
- 6) J.K.Dohrmann, R.Becker J.Magn.Resonance 27,371 (1977)
- 7) P.Neta Radiat.Res. 52,471 (1972)
- 8) P.Neta, R.H.Schuler J.Am.Chem.Soc. 94, 1056 (1972)
- 9) R.W.Fessenden, P.Neta Chem.Phys.Lett. 18,14 (1973)
- 10) H.Zeldes, R.Livingston J.Phys.Chem. 76,3348 (1972)
- 11) K.A.Schellenberg, L.Hellerman J.Biol.Chem. 231,547 (1958)
- 12) E.M.Kosower "Reactions through Charge-Transfer Complexes"  
in Progr.Phys.Org.Chem. 3,81 (1965)
- 13) J.J.Steffens, D.M.Chipman J.Am.Chem.Soc. 93,6694 (1971)
- 14) A.Ohno, N.Kito Chem.Lett. 369 (1972)
- 15) T.J.van Bergen, R.M.Kellogg J.Am.Chem.Soc. 94,8451 (1972)
- 16) H.Zeldes, R.Livingston  
a) Mol.Phys. 27,261 (1974) b) Radiat.Res. 58,338 (1974)
- 17) J.S.Connolly, H.Linschitz  
Photochem. and Photobiol. 7,791 (1968)
- 18) A.Stankunas, I.Rosenthal, J.N.Pitts Jr.  
Tetrahedron Lett. 4779 (1971)
- 19) D.Elad, J.Salomon Tetrahedron Lett. 4783 (1971)
- 20) D.Elad, I.Rosenthal Chem.Comm. 905 (1969)
- 21) D.Leonov, D.Elad J.Org.Chem. 39,1470 (1974)
- 22) D.Elad, I.Rosenthal, H.Steinmaus  
a) Chem.Comm. 305 (1969)  
b) J.Am.Chem.Soc. 91,4921 (1969)
- 23) H.Steinmaus, I.Rosenthal, D.Elad J.Org.Chem. 36,3594  
(1971)
- 24) J.Salomon, D.Elad J.Org.Chem. 38,3420 (1973)
- 25) G.P.Laroff, R.W.Fessenden J.Phys.Chem. 77,1283 (1973)
- 26) D.N.Hague "Fast Reactions" London, New York, Toronto 1971

- 27) J.K.Dohrmann Ber.Bunsenges. 74,575 (1970)
- 28) P.B.Ayscough, K.E.Russell Can.J.Chem. 45,3019 (1967)
- 29) J.A.Howard, K.Adamic, K.U.Ingold Can.J.Chem.  
a) 47,3793 (1969) b) 47,3804 (1969)
- 30) R.W.Fessenden J.Phys.Chem. 68,1508 (1964)
- 31) Specialist Periodical Report, Electron Spin Resonance  
The Chemical Society, London  
a) Band 1 (1973) b) Band 2 (1974) c) Band 3 (1976)
- 32) R.C.Sealy "Organic Radicals: Kinetics and Mechanisms of  
their Reactions" in (31 c), Seite 194
- 33) R.W.Fessenden "Steady-State and Time-Resolved ESR-Studies  
of Radiolytically Produced Radicals" Report 1973 (RRL-  
3238-452)
- 34) P.Neta Chem.Rev. 72,533 (1972)
- 35) J.C.Kertesz, W.Wolf J.Phys.(E) 6,1009 (1973)
- 36) I.B.Goldberg, G.R.Schneider J.Chem.Phys. 65,147 (1976)
- 37) F.Galluser Dissertation, FU Berlin (1972)
- 38) A.H.Maki, D.H.Geske J.Chem.Phys. 30,1356 (1959)
- 39) K.Y.Choo, P.P.Gaspar J.Am.Chem.Soc. 96,1284 (1974)
- 40) D.Meisel, H.Levanon, G.Czapski J.Phys.Chem. 78,779 (1974)
- 41) B.J.Hales, J.R.Bolton Photochem.and Photobiol. 12,239  
(1970)
- 42) P.W.Atkins, K.A.McLauchlan, A.F.Simpson  
J.Phys.(E) 3,547 (1970)
- 43) J.T.Warden, J.R.Bolton Rev.Sci.Instrum. 47,201 (1976)
- 44) R.Malkin, A.J.Bearden Biochem.et Biophysica Acta  
396,250 (1975)
- 45) E.J.Hamilton Jr., D.E.Wood, G.S.Hammond  
Rev.Sci.Instrum. 41,452 (1970)
- 46) H.Zeldes, R.Livingston  
a) J.Chem.Phys. 53,1406 (1970)  
b) J.Chem.Phys. 59,4891 (1973)  
c) J.Magn.Resonance 9,331 (1973)
- 47) E.J.Hamilton Jr., H.Fischer J.Phys.Chem. 77,722 (1973)
- 48) H.Itzel, H.Fischer Helv.Chim.Acta 59,881 (1976)
- 49) H.Schuh, E.J.Hamilton Jr., H.Paul, H.Fischer  
Helv.Chim.Acta 57,2011 (1974)

- 50) K.Adamic, D.F.Bowman, T.Gillan, K.U.Ingold  
J.Am.Chem.Soc. 93,902 (1971)
- 51) G.M.Burnett, H.W.Melville "Determination of Active Inter-  
mediates in Reactions" in Technique of Organic Chemistry  
Vol.VIII, II Seite 1107 New York London 1963
- 52) L.F.Phillips "Modulation Techniques in Chemical Kinetics"  
Progress in Reaction Kinetics 7,83 (1975)
- 53) P.B.Ayscough, M.C.Brice J.Chem.Soc.(B) 491 (1971)
- 54) K.Loeth, F.Graf, Hs.H.Günthard J.Photochem. 5,170 (1976)
- 55) M.Rudin, K.Loeth, F.Graf, Hs.H.Günthard  
Chem.Phys.Lett. 46,29 (1977)
- 56) Varian-Publication Nr. 87-125-502 B1271
- 57) G.E.Smith, R.E.Blankenship, M.P.Klein  
Rev.Sci.Instrum. 48,282 (1977)
- 58) A.D.Trifunac, K.W.Johnson, B.E.Cliff, R.H.Lowers  
Chem.Phys.Lett. 35,566 (1975)
- 59) R.W.Fessenden J.Chem.Phys. 58,2489 (1973)
- 60) G.Porter "Flash Photolysis" in Technique of Organic Che-  
mistry, Vol. VIII, II Seite 1055 New York, London 1963
- 61) C.E.Burchill, P.W.Jones Can.J.Chem. 49,4005 (1971)
- 62) M.L.Randolph "Quantitative Considerations in ESR Studies  
of Biological Materials" in (63), Seite 119
- 63) "Biological Applications of Electron Spin Resonance"  
herausgegeben von H.M.Swartz, J.R.Bolton, D.C.Borg  
New York, London, Sydney, Toronto 1972
- 64) P.W.Atkins "Lineshapes, Relaxation, and Polarization"  
in (31c), Seite 35
- 65) P.B.Ayscough, G.Lambert, A.J.Elliot  
J.Chem.Soc. Faraday II 1770 (1976)
- 66) N.C.Verma, R.W.Fessenden J.Chem.Phys. 58,2501 (1973)
- 67) S.A.Weiner, G.S.Hammond J.Am.Chem.Soc. 91,986 (1969)
- 68) L.S.Singer J.Appl.Phys. 30,1463 (1959)
- 69) J.Hellebrand, P.Wünsche Faserforschung und Textil-  
technik 27,589 (1976)
- 70) S.A.Weiner J.Am.Chem.Soc. 93,6978 (1971)
- 71) R.D.Parnell, K.E.Russell J.Chem.Soc. Perkin II 161 (1974)
- 72) H.J.Hefter, C.-H.S.Wu, G.S.Hammond  
J.Am.Chem.Soc. 95,851 (1973)

- 73) R.M.Noyes "Effects of Diffusion Rates on Chemical Kinetics" in Progress in Reaction Kinetics 1,129 (1961)
- 74) O.Dobis, J.M.Pearson, M.Szwarc  
J.Am.Chem.Soc. 90,278 (1968)
- 75) P.B.Ayscough, R.C.Sealy J.Chem.Soc.Perkin II 543 (1973)
- 76) B.Smaller, J.R.Remko, E.C.Avery J.Chem.Phys. 48,5174 (1968)
- 77) Handbook of Chemistry and Physics, 52.Auflage 1971
- 78) D.J.E.Ingram "Free Radicals as Studied by Electron Spin Resonance" London 1958 , Seite 33
- 79) P.H.Verdier, E.B.Whipple, V.Schomaker  
J.Chem.Phys. 34,118 (1961)
- 80) M.L.Randolph Rev.Sci.Instrum. 31,949 (1960)
- 81) G.Golde, K.Möbius Z.Angew.Physik 29,69 (1970)
- 82) T.Rakowsky Diplomarbeit, FU Berlin (1973), s.auch (136)
- 83) P.B.Ayscough, T.H.English, D.A.Tong  
J.Phys.(E) 9,31 (1976)
- 84) W.Moser, R.A.Howie  
J.Chem.Soc.(London) Serie A 3039 (1968)
- 85) S.A.Weiner, E.J.Hamilton Jr., B.M.Monroe  
J.Am.Chem.Soc. 91,6350 (1969)
- 86) a) W.G.Bentrude, K.R.Darnall Chem.Comm. 810 (1968)  
b) W.H.Urry, D.J.Trecker J.Am.Chem.Soc. 84,118 (1962)
- 87) H.Zeldes, R.Livingston J.Chem.Phys. 47,1465 (1967)
- 88) H.Paul, H.Fischer Chem.Comm. 1038 (1971)
- 89) W.Kieslich Diplomarbeit, FU Berlin (1977)
- 90) H.Zeldes, R.Livingston J.Phys.Chem. 77,2076 (1973)
- 91) P.B.Ayscough, R.C.Sealy J.Photochem. 1,83 (1972)
- 92) J.C.Scaiano J.Photochem. 2,81 (1973)
- 93) L.Giering, M.Berger, C.Steel J.Am.Chem.Soc. 96,953 (1974)
- 94) R.F.Borkman, D.R.Kearns J.Chem.Phys. 44,945 (1966)
- 95) H.Zeldes, R.Livingston J.Chem.Phys. 44,1245 (1966)
- 96) J.K.Dohrmann, R.Livingston J.Am.Chem.Soc. 93,5263 (1971)
- 97) P.J.Wagner J.Am.Chem.Soc. 88,5672 (1966)
- 98) a) P.N.Moorthy, E.Hayon J.Phys.Chem. 78,2615 (1974)  
b) P.S.Rao, E.Hayon J.Am.Chem.Soc. 96,1287 (1974)
- 99) G.E.Adams, R.L.Willson  
J.Chem.Soc. Faraday I 69,719 (1973)

- 100) P.B.Ayscough, R.C.Sealy J.C.S. Perkin II 1402 (1974)
- 101) S.Yamamoto, K.Kikuchi, H.Kokubun
  - a) J.Photochem. 7,177 (1977)
  - b) Bull.Chem.Soc.Japan 49,2950 (1976)
- 102) E.F.Travededo, V.I.Stenberg
  - a) Chem.Comm. 609 (1970)
  - b) Tetrahedron 27,513 (1971)
- 103) N.Hata, I.Ono, H.Suzuki
  - Bull.Chem.Soc.Japan 47,2609 (1974)
- 104) F.R.Stermitz, C.C.Wei, W.H.Huang Chem.Comm. 482 (1968)
- 105) D.G.Whitten, Y.J.Lee J.Am.Chem.Soc. 92,415 (1970)
- 106) S.Caplain, J.P.Catteau, A.Lablache-Combier
  - Chem.Comm. 1475 (1970)
- 107) S.Caplain, A.Castellano, J.P.Catteau, A.Lablache-Combier
  - Tetrahedron 27,3541 (1971)
- 108) G.Vermeersch, N.Febvay-Garot, S.Caplain, A.Lablache-Combier
  - Tetrahedron 31,867 (1975)
- 109) D.V.Bent, E.Hayon, P.N.Moorthy Chem.Phys.Lett. 27,544 (1974)
- 110) I.G.Ross "UV Spectroscopy and Excited States of Heterocyclic Molecules" in "Photochemistry of Heterocyclic Compounds" herausgegeben von O.Buchardt, New York London Sydney Toronto 1976
- 111) P.Traynard, J.P.Blanchi Mol.Photochem. 4,223 (1972)
- 112) M.Mehnert Diplomarbeit, FU Berlin (1977/78)
- 113) Y.Ikegami, H.Watanabe Chem.Lett. 1007 (1976)
- 114) B.G.White Trans.Faraday Soc. 65,2000 (1969)
- 115) QCPE Programm Nr. 281
- 116) K.Sundaram Int.J.Quantum Chem. 5,101 (1971)
- 117) K.Pfordte, G.Leuschner Annalen 646,30 (1961)
- 118) a)H.Freytag J.Prakt.Chem. 139,44 (1933)
  - b)F.Feigl J.Prakt.Chem. 139,343 (1934)
  - c)J.Joussot-Dubien, J.Houdard Tetrahedron Lett. 4389 (1967)
- 119) W.L.Bencze, C.A.Burckhardt, W.L.Yost
  - J.Org.Chem. 27,2865 (1962)
- 120) A.Beckett, G.Porter Trans.Faraday Soc. 59,2038 (1963)
- 121) S.A.Weiner J.Am.Chem.Soc. 93,6978 (1971)

- 122) T.Fujisawa, B.M.Monroe, G.S.Hammond  
J.Am.Chem.Soc. 92,542 (1970)
- 123) T.Fujisawa, G.S.Hammond J.Am.Chem.Soc. 94,4175 (1972)
- 124) N.Steinberger, G.K.Fraenkel J.Chem.Phys. 40,723 (1964)
- 125) R.E.Lyle in "The Chemistry of Heterocyclic Compounds",  
Vol.14, Supplement Part 1, Pyridine and its Derivatives;  
herausgegeben von R.A.Abramovitch  
New York, London, Sydney, Toronto 1974
- 126) B.Perlmutter-Hayman "The Primary Kinetic Salt-effect in  
Aqueous Solution" Progr.in Reaction Kinetics 6,239 (1972)
- 127) G.Kortüm Lehrbuch der Elektrochemie, Weinheim 1970
- 128) H.Rullmann, H.Heydtmann Ber.Bunsenges. 81,490 (1977)
- 129) H.Krohn, J.K.Dohrmann zur Veröffentlichung vorgesehen
- 130) H.Zeldes, R.Livingston J.Chem.Phys. 45,1946 (1966)
- 131) R.W.Fessenden, H.Schuler J.Chem.Phys. 38,773 (1963)
- 132) H.Zeldes, R.Livingston Radiat.Res.  
a) 58,338 (1974) b) 62,28 (1975)
- 133) P.H.Kasai, D.McLeod Jr. J.Am.Chem.Soc. 95,27 (1973)
- 134) D.W.Whillans, G.E.Adams, P.Neta Radiat.Res. 62,407 (1975)
- 135) H.Kieseles Dissertation, Freiburg 1973
- 136) T.Rakowsky, J.K.Dohrmann Ber.Bunsenges. 79,18 (1975)
- 137) E.Heilbronner, H.Bock "Das HMO-Modell und seine Anwen-  
dung", Band 1 Weinheim 1968
- 138) H.Linschitz, J.S.Connolly J.Am.Chem.Soc. 90,2979 (1968)
- 139) C.Nicolau The Jerusalem Symposia of Quantum Chemistry  
and Biochemistry, Vol. IV The Purines, Seite 519  
Jerusalem 1972
- 140) G.P.Laroff, H.Fischer Helv.Chim.Acta 56,2011 (1973)
- 141) H.Simic, P.Neta, E.Hayon J.Phys.Chem. 73,3794 (1969)
- 142) J.Hellebrand, P.Wünsche  
Faserforschung und Textiltechnik 27,621 (1976)
- 143) E.G.Janzen, C.A.Evans J.Am.Chem.Soc. 95,8205 (1973)
- 144) J.A.Joule, G.F.Smith "Heterocyclic Chemistry" London  
1972
- 145) J.Lilie, G.Beck, A.Henglein  
Ber.Bunsenges. 75,458 (1971)
- 146) E.Heilbronner, J.N.Murrell J.Chem.Soc. 2611 (1962)

- 147) T.Matsuura, I.Saito, S.Kato The Jerusalem Symposia of  
Quantum Chemistry and Biochemistry, Vol. IV The Purines,  
Seite 418, Jerusalem 1972
- 148) A.Cu, A.C.Testa J.Am.Chem.Soc. 96,1963 (1974)



### Lebenslauf

Am 18. Januar 1948 wurde ich als Sohn des Industriemeisters Walter Krohn und seiner Frau Dorlies, geb. Nadermann, in Bremen geboren. Ab Ostern 1954 besuchte ich die Volksschule in Harpstedt und wechselte 1958 über zum Gymnasium an der Willmsstraße in Delmenhorst, an dem ich im Herbst 1966 meine Reifeprüfung ablegte. Zum Wintersemester 1966/67 begann ich an der Freien Universität Berlin das Studium der Chemie. Die Diplom-Vorprüfung legte ich 1969 ab, die mündliche Diplomprüfung Ende 1971. Das Diplom in Chemie erwarb ich 1973 mit einer Arbeit über "Untersuchungen zur Adsorption von Nitrobenzol und tert. Nitrobutan an Silberamalgamelektroden durch chronocoulometrisch verfolgte potentiostatische Impulsmessungen", die ich unter der wissenschaftlichen Anleitung von Herrn Prof. Dr. J.K. Dohrmann im Institut für Physikalische Chemie und Quantenchemie der Freien Universität Berlin durchführte. Daran anschließend wurde im gleichen Institut die vorliegende Dissertation begonnen und 1977 abgeschlossen.





